Dispersionshärtung in Platin und Platinlegierungen

von

Harald Schmidt

Disbui. Erlangen
1986

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Dispersionshärtung
in
Platin und Platinlegierungen

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Harald Schmidt

Tag der Einreichung: 15. 07. 1986
Tag der Promotion: 30. 10. 1986
Dekan: Prof. Dr.-Ing. H. Brand
Berichterstatter: Prof. Dr. B. Reppich
Prof. Dr. H. Kaesche

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Mechanische Versuchsführung 5

2.1 Probenwerkstoff 5
2.2 Probengeometrie 6
2.2.1 Zugproben für CERT- und Kriechversuche 6
2.2.2 Druckproben 7
2.3 Wärmebehandlung 9
2.4 Verformungsapparatur und Datenerfassung 10
2.4.1 Problematik der Zugversuche 10
2.4.2 CERT-Zugapparatur 12
2.4.3 Datenerfassung 17
2.4.4 Kriechzugapparatur 19
2.4.5 CERT-Druckapparatur 23

3. Gefügeuntersuchung 24

3.1 Verfahren zur Gefügeuntersuchung 24
3.2 Anlieferungszustand 25
3.3 Gefügezustand nach der Wärmebehandlung 28
3.3.1 Pt und PtRh10 28
3.3.2 Teilchenhaltige Pt-Legierungen 32

4. Bestimmung der ZrO_2-Teilchenparameter 39

4.1 Präparationsmethoden für die Transelektronenmikroskopie 39
4.1.1 Mechanische Vorbehandlung 39
4.1.2 Elektrolytisches Dünnen in einer Salzschmelze ($NaNO_3/NaCl$) 40
4.1.3 Elektrochemisches Dünnen in HF/Konz. H_2SO_4 44
4.1.4 Ionendünnung 45
4.1.5 Elektrolytisches Polieren in $HNO_3/H_3PO_4/H_2SO_4$ 47
4.1.6 Elektrochemisches Dünnen in einer cyanidhaltigen Lösung 47

Seite

4.1.7 Ultramikrotomie 50
4.1.8 Herstellung von TEM-Proben durch Walzen 51
4.2 Schichtdickenbestimmung 53
4.2.1 "Hütchenmethode" 53
4.2.2 Convergent-Beam-Electron-Diffraction (CBED) 54
4.3 Ergebnisse der TEM-Untersuchung 58
4.3.1 Bestimmung der Teilchengrößen 58
4.3.2 Bestimmung der Volumenbruchteile 62
4.4 Rasterelektronenmikroskopie 64
4.5 Gesamtergebnisse (tabellarisch) Teilchenuntersuchung 72

5. Festigkeitsuntersuchung 73
5.1 Gewichtsverlust durch Abdampfen bei T = 1673 K 73
5.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten 75
5.3 Raumtemperaturfestigkeit 81
5.3.1 Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse 81
5.3.2 Versetzungstheoretische Interpretation der RT-Streckgrenze 87
5.4 Temperaturabhängkeit der Streckgrenze und der maximalen Fließspannung 92
5.5 Warmfestigkeit und Kriechverhalten 97
5.5.1 Darstellung der Meßkurven 97
5.5.2 T-Abhängigkeit der stationären Verformung 109
5.5.3 σ-Abhängigkeit der stationären Verformung 112
5.5.4 Spannungsbeitrag σ_p der Teilchen 121
5.6 Zeitstandverhalten 125
5.7 Zeitstandextrapolation 134

6. Zusammenfassung 145

7. Literaturverzeichnis 148

8. Anhang

1. Einleitung

Wäre einst der wahre Wert des Platins erkannt worden, so hätten die Goldsucher es vermutlich nicht als "schlechtes Silber" achtlos weggeworfen. Platin besitzt heutzutage einen ähnlich hohen Geldwert wie Gold. Trotzdem hat das Platin nicht nur in der Schmuckindustrie, sondern auch als Werkstoff für den technischen Einsatz in der Industrie seinen Platz gefunden /1/.

So wird es in der Temperaturmeßtechnik in Form von Thermoelementen und Widerstandsthermometern verwendet. In der Kraftfahrzeugtechnik ist es im Einsatz zur Bestimmung und Regelung von Luftmengen in Vergasern und weiterhin als Katalysatorwerkstoff. Ein großer Bedarf an Platin besteht in der chemischen Industrie. Hier kommt zum Tragen, daß Platin eine gute Beständigkeit gegen Säuren aufweist. Es wird bei Raumtemperatur nur langsam von sulfidhaltigen Säuren aufgelöst. Im erhitzten Zustand wird das Platin dagegen von Fluor- und Chlorionen angegriffen /2/. Neben Laborgeräten findet es bei der Salpeterherstellung als Katalysatornetz seinen Einsatz.
Hohe Anforderungen an das Edelmetall werden in der Glasindustrie /3/ gestellt. Neben der Forderung nach chemischer Beständigkeit kommt hier noch der Wunsch nach einer guten Warmfestigkeit bis zu Temperaturen von maximal 1500 ^{o}C hinzu.
Diese technische Notwendigkeit, gekoppelt mit der Intention durch Festigkeitserhöhung des Platins Materialeinsparung zu erzielen, um die hier extrem hohe Kapitalbindung zu verringern, führte zu einer Reihe von werkstoffspezifischen Maßnahmen, die im folgenden kurz umrissen werden.

Eine technologisch einfache Art, die Festigkeit zu erhöhen, ist die Mischkristallhärtung, d. h. der Einbau atomar gelöster Fremdatome. Um die chemische Beständigkeit nicht zu verlieren, wird bevorzugt ein weiteres Edelmetall zulegiert. Meistens handelt es sich dabei um Rhodium. Um Edelmetallkosten einsparen zu können, sind Untersuchungen durchgeführt worden, die sich mit dem Legierungssystem Pt/Rh/Pd beschäftigen /4-8/.

Bei hohen Temperaturen ($T > 0.6\ T_m$; T_m = Schmelztemperatur) ist jedoch eine Mischkristallhärtung nicht mehr sehr wirksam. Ferner ist in einzelnen Fällen die Verwendung von Rhodium zu vermeiden. So beeinflußt ein Rhodiumgehalt in den Glaswannen bei der Herstellung von optischen Gläsern deren Qualität /9/. Von Molle und Flade /9/ wird ein maximaler Wert von 0.1 Gewichtsprozent berichtet. Eine Weiterentwicklung führte zu dispersionsverfestigten Werkstoffen. Als Dispersoide werden oxidische Teilchen gewählt, da diese bis zu hohen Temperaturen eine große thermodynamische Stabilität aufweisen.

In der Literatur werden die Systeme Pt - ThO_2 /z.B.10/, Pt - Al_2O_3 /z.B.10/, Pt - MgO /z.B.10/ und Pt - ZrO_2 beschrieben. Es wird auch von einem mit Karbid verfestigtem Platin berichtet /10/, /11/. Obwohl das Karbid in oxidierender Atmosphäre thermodynamisch stabiler ist als die Oxide, hat es keine weitere Anwendung gefunden, da die technologische Seite nicht beherrscht werden konnte. Die Reproduzierbarkeit konnte nicht gewährleistet werden. Die Technologie hat auch entschieden, welches Oxid am meisten eingesetzt wird. Es ist das Zirkondioxid, obwohl es aus den oben angeführten Oxiden das reaktivste ist, und welches mit Platin ab 1100 °C $PtZr_3$ bilden kann. Die gebräuchlichste Herstellung von oxidischen Dispersoiden durch innere Oxidation ist bei Platin technisch nicht vertretbar, da bedingt durch die geringe Löslichkeit des Sauerstoffs in Platin, eine Erzeugung von Oxiden lange Glühzeiten bei hohen Temperaturen erfordern würde /12/. Von Gärtner et al. /13/ wurde ein modifiziertes Verfahren angewandt, bei welchem eine innere Oxidation von PtZr-Folien durchgeführt wurde.

Diese Schwierigkeit führte zur Entwicklung von anderen Verfahren. So patentierte die Firma Johnson, Matthey & Co die Herstellung ihres ZGS-Platins /14/ (zirconium grain stabilised). Gleiches gilt für die Firma Degussa /15/, die ein FKS-Platin (feinkornstabilisiert) auf den Markt brachte. Der Herstellungsprozeß dieses FKS-Platins wird von Hammer et al. /12/ beschrieben und wird im folgenden kurz skizziert.

Zunächst wird eine Simultanfällung eines Pt-$ZrOCl_2$ Pulvergemisches durchgeführt. Es schließt sich ein zweistufiger Sinterprozeß des Pulvers an, das in loser Schüttung vorliegt, um Feuchtigkeit und Verunreinigungen auszutreiben. Weiterhin findet hierbei die Umwandlung von $ZrOCl_2$ in ZrO_2 statt.
Nach dem Sintervorgang ist eine theoretische Dichte von ca. 58 % erreicht. Anschließend erfolgt über alle 3 Raumachsen ein Dichtschmieden mit Zwischenaufglühungen. Damit wird eine theoretische Dichte von 90 % erreicht. Zum Schluß schließt sich ein Kaltwalzen an, um einerseits die Dichte zu erhöhen und andererseits eine hohe Versetzungsdichte einzubringen.

Die Herstellung solcher Legierungen wird weitgehend beherrscht, wohingegen aber wenig Kenntnis über deren Festigkeit im allgemeinen und speziell der Hochtemperaturfestigkeit vorhanden ist. An Reinplatin und PtRh10 gibt es zwar diverse Untersuchungen z. B. /4 - 8/ u. /16 - 19/. Für die ZrO_2 - gehärteten Edelmetalle hingegen ist unter diesem Gesichtspunkt nur wenig bekannt, z.B. /12/ u. /20 - 22/.

Daher soll in der vorliegenden Arbeit die Warmfestigkeit in oxidierender Atmosphäre, insbesondere bei 1573 K, der Verarbeitungstemperatur von Glasfasern, und darüberhinaus bei 1673 K systematisch untersucht werden. Hierzu werden einerseits Spannungs-Dehnungskurven im CERT- Zugversuch und andererseits Kriechversuche durchgeführt. Damit soll das Zeitstandverhalten dispersionsgehärteter Platin-Legierungen exakt erfaßt werden, um eine Zeitstandextrapolation durchführen zu können. Weiterhin sollte geprüft werden, ob mit kostengünstigen, kleindimensionierten Proben im Druckversuch zusätzlich Zeitstanddaten gewonnen werden können.
Das Hauptziel der Arbeit war, den Zusammenhang zwischen mikroskopischem Teilchengefüge und Festigkeit bei tiefen und hohen Temperaturen beschreiben zu können. Dabei wird von der Hypothese ausgegangen, daß die Wechselwirkung mit den dispergierten Teilchen zu einer Festigkeitssteigerung führt, die als Streckgrenzenerhöhung direkt meßbar ist und die bei hohen Temperaturen zu einem Fließspannungsbeitrag führt /102/.

Im Gegensatz zu ausscheidungsgehärteten Legierungen, bei denen sich das Teilchengefüge zeitlich, z. B. durch Ostwald-Reifung ändert, liegen hier stabile Dispersoide vor. Somit stellen die hier untersuchten teilchengehärteten Werkstoffe aufgrund des konstanten Teilchengefüges auch einen einfachen und übersichtlichen Modellfall für ausscheidungsgehärtete Legierungen dar.

Der Mangel an bisherigen Untersuchungen ist neben der Kostenfrage des Werkstoffes auf die experimentellen Schwierigkeiten zurückzuführen, die darin bestehen, daß Zugversuche bis 1673 K mit einer Dehnungsmessung direkt an der Probe durchgeführt werden müssen. Weiterhin war die Herstellung von durchstrahlbaren Pt-Proben für die Transelektronenmikroskopie noch nicht beherrscht. Daher ergaben sich im Vorfeld der Festigkeitsuntersuchungen folgende Schwerpunkte in dieser Arbeit:

- Entwicklung und Bau konstruktiv geeigneter Verformungsapparaturen (s. Abschnitt 2)
- Entwicklung von Präparationsverfahren für Pt-Edelmetallwerkstoffe (s. Abschnitt 3 und 4)

2. Mechanische Versuchsführung

2.1. Probenwerkstoff

Als Versuchsmaterial für Kriech- und CERT-Zugversuche (constant elongation rate test) wurden von der Firma Degussa die nachfolgenden Werkstoffe zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich um 1mm dickes Blech.

- Pt — Es handelt sich hierbei um technisch reines Platin.
  Über Verunreinigungen im ppm- Bereich, welche sicherlich vorliegen, können keine Aussagen getroffen werden.

- PtRh10 — Dieser Mischkristall beinhaltet 10 Gewichtsprozent Rhodium. Eine halbquantitative Analyse im Rasterelektronenmikroskop mittels energiedispersiver Analyse bestätigte diese Herstellerangabe.

- Pt-1Z — Hierbei handelt es sich um Platin, welches durch Einbringen einer oxidischen Phase in Form kleiner Teilchen dispersionsverfestigt wird. Das Z gibt den Hinweis, daß es sich dabei um Zirkondioxid handelt, dessen Gewichtsanteil laut Herstellerangabe 0.16 Prozent beträgt.

- Pt-2Z — Der größere Anteil an Zirkondioxid, der laut Hersteller 0.40 Gewichtsprozent beträgt, wird hier durch die 2 in der Bezeichnung symbolisiert.

- PtRh10-1Z — Die Festigkeitssteigerung wird hier durch eine Kombination von Mischkristallhärtung und der Härtung durch oxidische Dispersoide erreicht. Laut Hersteller hat dieser Werkstoff, wie das Pt-1Z, einen Anteil von 0.16 Gewichtsprozent Zirkondioxid.

Zur Durchführung von Druckversuchen wurden dickere Bleche mit oben aufgeführten Werkstoffbezeichnungen bereitgestellt. Zur Kennzeichnung wurde an diesen Bezeichnungen ein D hinzugefügt, z. B. Pt-1ZD.

2.2. Probengeometrie

2.2.1. Zugproben für CERT- und Kriechversuche

Unter der wechselseitigen Berücksichtigung von Experimentiertechnik (vgl. 2.4.2. und 2.4.3.) und dazu klein dimensionierter passender Probengeometrie mußte eine Entscheidung über die Probenform getroffen werden. Hierbei war eine zusätzliche erschwerende Randbedingung, daß aufgrund der hohen Materialkosten keine üblichen großen Rundzugproben eingesetzt werden konnten. Dies führte schließlich zu Flachzugproben von 1mm Dicke. Für die weitere Dimensionierung wurde die DIN- Norm 50 125 herangezogen. Unter deren Zuhilfenahme ergab sich die in Bild 2.1 dargestellte Probenform.

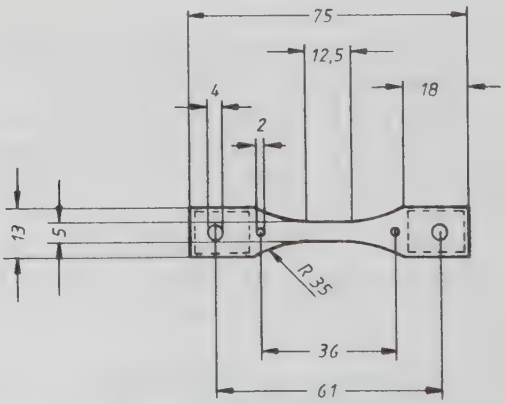


Bild 2.1: Flachzugprobe nach DIN 50 125

Die großen Löcher werden für die Kraftübertragung auf die Probe mittels Al_2O_3- Bolzen benötigt. Die kleinen Löcher dienen zur Aufnahme eines Meßgestänges, mit welchem die Probenverlängerung zwischen diesen beiden Löchern gemessen werden kann (vgl. 2.4.2).

Die Herstellung dieser Proben geschah in einem 2-stufigen Stanzverfahren. Aus rechteckigen, zurechtgeschnittenen Streifen wurden zunächst die vier Löcher ausgestanzt. Mit einem zweiten Stanzwerkzeug wurde anschließend die Meßlänge erzeugt. Die gestanzten Flächen wurden mit einem Schleifpapier der Körnung 1200 leicht überschliffen. Die gestanzten Löcher wurden mit einer Reibahle nachbehandelt und anschließend entgradet.

Die Probenköpfe (siehe gestrichelte Linien in Bild 2.1) wurden verstärkt, um eine starke Verformung, insbesondere in der Nähe der Bohrungen, zu verhindern. Hierzu wurden 1mm-dicke Blättchen, in die ebenfalls ein 4 mm-Loch gestanzt worden war, auf die Probenköpfe mittels Punktschweißung aufgebracht. Die Blättchen waren aus jeweils demselben Werkstoff wie die Probe.

Im Fall des Pt-2Z löste sich diese Schweißverbindung bei den Hochtemperaturkriechversuchen. Dies führte in einigen Fällen bei Versuchen mit geringer Belastung zu einem Bruch im Probenkopf. Deswegen wurden für diesen Werkstoff Proben mit einem breiteren Kopf von 17 mm angefertigt und auf das Aufschweißen einer Verstärkung verzichtet.

Die Proben wurden derart aus den gelieferten Blechen entnommen, daß die Verformungsrichtung längs des letzten Walzvorganges bei der Herstellung lag.

2.2.2. Druckproben

Das gelieferte Ausgangsmaterial bestand aus Blechen, welche entweder eine Dicke von 3.5 mm (Pt-D, PtRh10-D, Pt-2ZD) oder von 2.0 mm

(Pt-1ZD, PtRh10-1Z) aufwiesen. Da bei der Probenpräparation möglichst wenig Edelmetallverluste auftreten sollten, wurde eine quaderförmige Probengeometrie gewählt. Die Proben mittels SiC-Trennscheiben herzustellen, wurde eingestellt, da keine sauberen Schnitte erzielt werden konnten. Die Trennscheiben waren sehr bald mit dem Platin verschmiert. Dies führte zu einer Probenherstellung mit Hilfe einer Funkenerosionsanlage vom Typ "Agietron". Als Schneidematerial diente ein Cu-Draht mit einem Durchmesser von 80 µm. Der Materialverlust konnte dadurch gering gehalten werden. Versuche mit dünneren Cu-Drähten führten zu häufigen Störfällen, da der Draht sehr häufig riß.

Im folgenden ist der Herstellungsprozeß kurz skizziert. Von den gelieferten Blechen wurden zunächst mit der Funkenerosion Streifen abgetrennt. Aus diesen wurden anschließend die Druckproben gewonnen. Hierzu wurden Probenhalter angefertigt, wie in Bild 2.2 einer davon gezeigt wird.

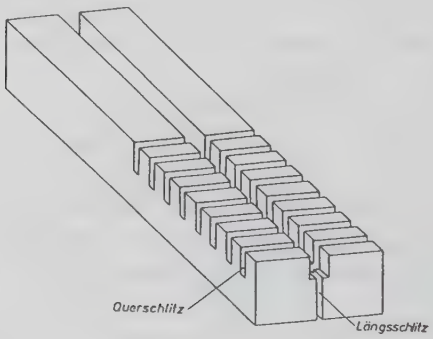


Bild 2.2: Probenhalter zur Druckprobenherstellung

Die Probenstreifen werden im Längsschlitz aufgenommen. Die Querschlitze wurden eingebracht, damit der Cu-Draht beim Durchtrennen des Edelmetalls nicht zusätzlich Material des Probenhalters durcherodieren muß.

In Bild 2.3 ist der Herstellungsprozeß schematisch dargestellt.

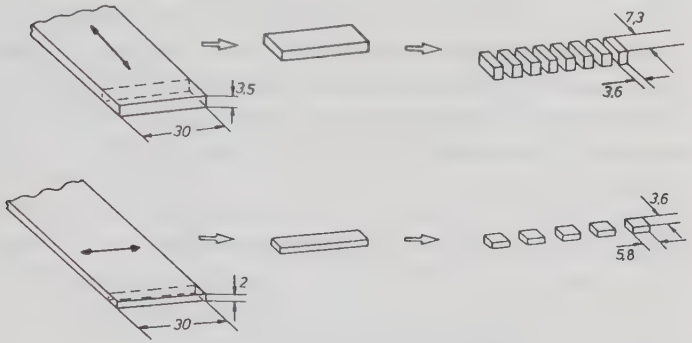


Bild 2.3: Herstellungsschritte der Druckproben.
Doppelpfeil: Walzrichtung
oben: dickes Blech - unten: dünnes Blech

Die Bemaßung in Bild 2.3 gilt für die Druckproben von Reuter /23/, der dieses Herstellungsverfahren übernommen hatte und aus dessen Arbeit die Bilder 2.2 und 2.3 entnommen sind. Aus experimentellen Gründen (s. 5.5.1) wurde die Probenhöhe für später nachfolgende Versuche kleiner gewählt. Nachdem die Proben erodiert waren, wurden diese mit Schleifschablonen planparallel geschliffen. Dieser Schleifvorgang erfolgte trocken, um die abgeriebenen Edelmetallpartikel leichter sammeln zu können. Im Anschluß daran wurden die Proben mit einem 3 µm-Diamantspray auf einer Polierscheibe nachbehandelt. Die Probenentnahme aus den Blechen erfolgte, wie im Fall der Zugproben derart, daß die Probenhöhe stets in Richtung des letzten Walzvorganges bei der Werkstoffherstellung lag.

2.3. Wärmebehandlung

Nach der mechanischen Herstellung der Proben wurden diese einer Wärmebehandlung unterzogen. Da die höchste Versuchstemperatur in dieser Arbeit 1673 K betrug und alle Versuche, auch die bei wesentlich tie-

feren Temperaturen, mit dem gleichen Gefüge durchgeführt werden sollten, wurde eine Glühung bei 1673 K vorgenommen. Hierbei wurden die Proben in einen Glühkasten aus Aluminiumoxid gelegt und mit einer Al_2O_3-Platte zugedeckt. Dieser Kasten wurde dann in einem Kammerofen innerhalb von 3.5 Stunden auf 1673 K erwärmt. Nach einer Stunde Glühzeit erfolgte die Ofenabkühlung auf Raumtemperatur. Die Proben wurden bei einer Temperatur von ca. 573 K entnommen.

2.4. Verformungsapparaturen und Datenerfassung

2.4.1. Problematik der Zugversuche

In dieser Arbeit sollten Versuche in oxidierender Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 1673 K durchgeführt werden. Zudem stand nur eine kostengünstige, d.h. möglichst kleine Probengeometrie zur Debatte (vgl. 2.2.1). Ferner sollte an diesen kleinen Proben deren Verlängerung im Versuch direkt an der Probe gemessen werden.
Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen mußte ein Hochtemperaturzusatz zu einer vorhandenen Festigkeitsprüfmaschine (Typ INSTRON) entwickelt werden. Hiermit können Versuche mit konstanter Balkenabzugsgeschwindigkeit (CERT) durchgeführt werden. Zur Ermittlung von Kriechdaten sollte desweiteren eine komplette Zug-Kriechapparatur angefertigt werden.
Bei der Erstellung dieser beiden Apparaturen mußten die folgenden Detailfragen, die sich zudem noch wechselseitig beeinflussen, gelöst werden:

- wie kann die Kraftübertragung auf die Probe bei 1673 K realisiert werden ?

- wie kann die Dehnung bis 1673 K direkt an einer kleinen Flachzugprobe registriert werden ?

- welche Möglichkeit der Probenbeheizung bietet sich an ?

In der Literatur gibt es hierzu nur wenige brauchbare Hinweise. So wird von Holden et al. /17/ mit direkter Dehnungsregistrierung nur bis zu niedrigeren Temperaturen (1273 K) gemessen. Versuche bei höheren Temperaturen wurden zunächst /18/ so durchgeführt, daß eine Drahtprobe durch einen Ofen geführt wurde und unter direkter Anbringung der Last außerhalb des Ofens an die Drahtprobe Standzeiten ermittelt wurden. Über Dehnungen und Verformungsgeschwindigkeiten konnten hier keine Aussagen getroffen werden. Von Reinacher /4/ wurde dieses Verfahren verfeinert, indem der Draht eine dünnere Meßlänge im Gegensatz zu den Drahtenden bekam. Damit konnten lediglich Aussagen über Bruchdehnungen getroffen werden. Eine kontinuierliche Registrierung der Probenverlängerung war jedoch nicht gegeben.
Bourne et al. /18/ hingegen konnten schon punktuell mit einem Meßmikroskop die Verlängerung der Edelmetallprobe durch einen Spalt im Ofen ausmessen. Als Meßmarken dienten ihnen dünne Platinstreifen, die auf der Drahtprobe druckaufgeschweißt wurden. Wie im obigen Fall wurde hier die konstante Last durch direktes Anhängen an die Drahtprobe aufgebracht.

Von Zhurkow et al. /19/ wurde eine andersartige Meßmethode angewandt. Hier wurde ein Lichtstrahl parallel zur Flachzugprobe geführt. Zu Versuchsbeginn wurde durch eine Art Schild erreicht, daß kein Licht auf das Photoelement, welches sich hinter dem Schild befand, fiel. Während des Versuches ändert sich die Lage des Schildes, so daß mit zunehmender Dehnung eine immer größere Lichtmenge auf das Photoelement treffen kann. Aufgrund einer Proportionalität zwischen der Signalgröße des Photoelementes und der Verlängerung der Probe konnte schließlich die Dehnung ermittelt werden. Mit diesem Verfahren kann jedoch nur bis zu einer Temperatur von 773 K gemessen werden, da bei höheren Temperaturen aufgrund der Probenstrahlung diese Methode versagt.

2.4.2. CERT - Zugapparatur

Im folgenden wird der Hochtemperaturzusatz der Verformungsapparatur für die CERT-Zugversuche beschrieben. Bei dem vorhandenen Prüfrahmen mit Schaltschrank handelt es sich um eine handelsübliche Festigkeitsprüfmaschine (Typ INSTRON). Aufgrund der hohen geforderten Versuchstemperaturen bis 1673 K sind alle kraft- und dehnungsübertragenden Teile im Inneren des Ofens in reiner Al_2O_3-Keramik ausgeführt. Details in Aufbau und Funktionsweise veranschaulicht schematisch das Bild 2.4.

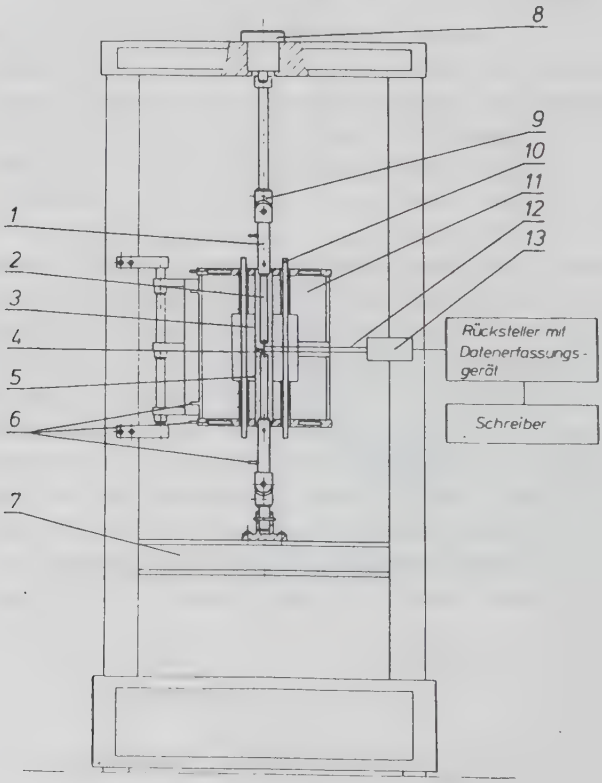


Bild 2.4: Schematischer Aufbau der CERT-Zugapparatur

Die Flachzugprobe (4) befindet sich in einem aufklappbaren Ofen, der mit sechs Silitstäben (10) beheizt wird. Die geschlitzten Al_2O_3-Stempel (2) nehmen die Flachzugprobe auf. Der Kraftschluß erfolgt über Al_2O_3-Bolzen, die durch 4.1 mm Bohrungen in den Al_2O_3-Zugstempeln, die senkrecht zum Schlitz eingebracht wurden, und den 4 mm Bohrungen in der Probe (vgl. 2.2.1) gesteckt werden, Bild 2.5.

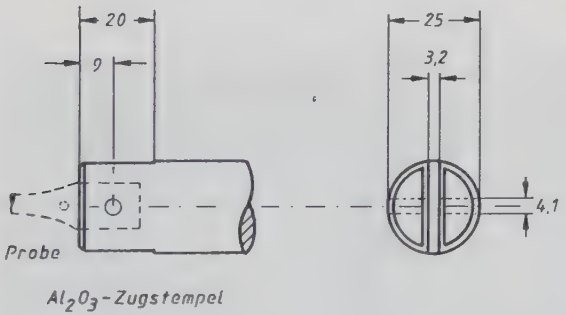


Bild 2,5: Kraftübertragung auf die Probe

Bei Temperaturen niedriger als 1273 K wurden zur Kraftübertragung Bolzen aus der ODS-Legierung Incoloy MA 6000 verwendet, da die auftretenden mechanischen Spannungen größer als die Bruchfestigkeit der Al_2O_3-Bolzen wurden. Außerhalb des Ofens wurden die Al_2O_3-Stempel in V2A-Stempel (1) überführt, die ebenso wie der Ofen wassergekühlt wurden. Um in der Probe während der Versuche einen einachsigen Spannungszustand zu erreichen, wurde in der obereren Stempelführung ein kardanisches Gelenk (9) eingebracht. Dadurch konnte sich der obere Stempel frei ausrichten.

Der untere Stempel wurde hingegen fest arretiert. Dieses Festschrauben wurde bei Raumtemperatur unter hoher Belastung einer Dummyprobe

vorgenommen, um zu gewährleisten, daß die Stempel in Flucht übereinanderstanden. Um die Probe vor einem unmittelbaren Einfluß von etwaigen abdampfenden Verunreinigungen aus den Heizstäben und der Ofenausmauerung zu schützen, wurden Halbschalen aus Al_2O_3 derart in das Ofeninnere eingelegt, daß sie nach Schließen des Ofens ein nahezu geschlossenes Rohr um die Stempel und die Probe bilden. Eine Halbschale ist in Bild 2.6 im rechten Ofenteil abgebildet.

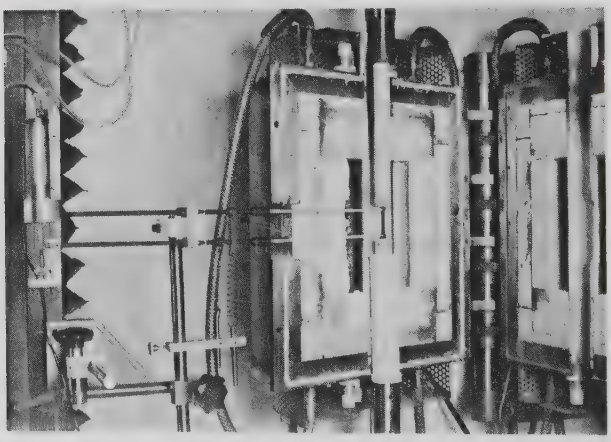


Bild 2.6: Ofeninneres und Dehnmeßgestänge

In diese ist eine kleine Rundbohrung zur Durchführung eines Meßthermoelementes eingebracht. Desweiteren ist auch eine senkrechte Aussparung an der Ofennaht notwendig, um das Dehnmeßgestänge von der Probe nach außen führen zu können. Ferner wird durch dieses Quasi-Schutzrohr eine bessere Temperaturverteilung um die Probe erreicht. Während der Versuche konnte ein Temperaturgradient über die Meßlänge erreicht werden, der kleiner als $\pm$ 2 K war.

Die Temperaturregelung des Ofens wurde mit einem Thermoelement vorgenommen, welches sich ortsfest in einem Al_2O_3-Schutzrohr zwischen zwei Heizstäben direkt am Schutzrohr der Probe befand. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement, welches durch das Schutzrohr hindurch direkt an der Probe positioniert war.

Durch die Bewegung des Querhauptes (7) mit konstanter Geschwindigkeit wurde der Probe eine Verlängerung aufgezwungen, und die resultierende Kraft konnte mit der Lastmeßdose (8) ermittelt werden. Die Dehnung wurde mit einem Dehnmeßgestänge (12) und einem induktiven Wegaufnehmer (13) bestimmt, Bild 2.6.

Im Inneren des Ofens besteht das Gestänge aus 5 mm dicken Al_2O_3-Stäben, die mit ihren angeschliffenen dünnen Enden durch die 2 mm-Bohrungen der Flachzugprobe (vgl. 2.2.1) gesteckt werden.

Außerhalb des Ofens werden Hohlrohre aus V2A-Stahl verwendet, in denen die Al_2O_3-Stäbe eingesteckt sind. Diese können zur Anbringung der Stäbe an die Probe frei verschoben werden. Nachdem das Einrichten beendet war, wurden die Stäbe mittels Schrauben fest arretiert. Um bei jedem Versuch stets die gleiche Länge der Al_2O_3-Stäbe und damit auch den gleichen Eichfaktor zu haben, wurde an den Stäben eine Markierung angebracht, bis zu der die Stäbe in die Hohlrohre eingeschoben wurden. Die Probenverlängerung wird hierbei als Vertikalbewegung der Dehnmeßstangen auf den induktiven Wegaufnehmer übertragen. Dieser befindet sich in einem Kühlmantel, dessen Temperatur mit thermostatisiertem Wasser konstant gehalten wird.

Die beiden Federn außerhalb des Ofens dienen dazu, um das Dehnmeßgestänge möglichst kraftfrei an der Probe anzubringen. Sie wurden so eingestellt, daß die Al_2O_3-Stäbe in den Probenlöchern leicht zur Seite der Meßlänge hin anlagen. Die geringen Kräfte, die dadurch aufgebracht wurden, mußten toleriert werden um zu gewährleisten, daß zu Beginn eines Versuches die Längenänderungsregistrierung sofort miteinsetzte. Wurden die Stangen exakt parallel in die Löcher eingelegt, so kam es in der Startphase zu einer Verzögerung der Längenmessung, da sich die Stäbe erst an die Probenränder anlegen mußten. Da die Spannung direkt mit Hilfe der Dehnung bestimmt wird (siehe hierzu 2.4.3), würde es dadurch zu falschen Spannungswerten führen.

Im Verlauf des Verformungsversuches bleibt die obere Meßstange nahezu ortsfest, wohingegen sich die untere Meßstange im Ofen mit der Probenverlängerung nach unten bewegt. Dadurch wird am anderen Ende der Anker in die Induktionsspule geschoben. Hierbei rutscht der Anker seitlich (einige µm), da durch die untere Meßstange während der Verformung ein Kreisbogen beschrieben wird, die Spule hingegen aber weitgehend ortsfest bleibt, Bild 2.7..

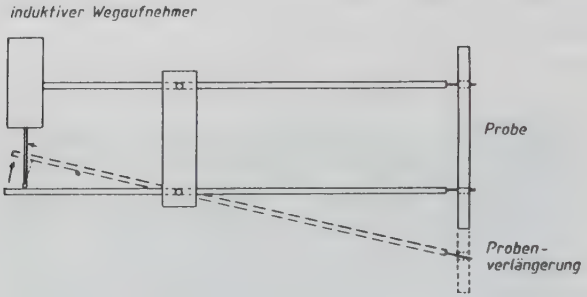


Bild 2.7: Dehnmeßgestänge (schematisch)

Um diese seitliche Bewegung zu erleichtern und die damit zunächst tatsächlich aufgetretene Reibung zu eliminieren, wurde auf den Anker eine polierte Kugel aufgeschraubt. Der Kugel gegenüber wurde auf der unteren Meßstange eine hochpolierte Scheibe aus SiC angebracht. Zur weiteren Verbesserung wurde ein dünnflüssiges Öl aufgetragen.
Das adäquate Problem an der Probe wurde umgangen, indem die 2 mm Bohrungen größer waren als die durchgesteckten Spitzen der Meßstangen. Dadurch können diese während der Verformung ebenfalls abrutschen.
Bild 2.8 zeigt eine Gesamtansicht der CERT-Verformungsapparatur.

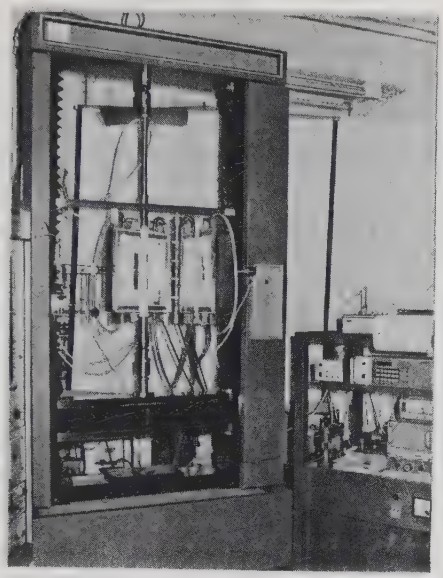


Bild 2.8: CERT-Verformungsapparatur (Gesamtansicht)

2.4.3 Datenerfassung

Nach dem Vorbild eines vorhandenen Datenspeichers *, mit welchem zunächst nur die Dehnung und die Zeit registriert und gespeichert werden konnte, wurde für die Datenerfassung dieser Arbeit ein neues Modell konzipiert **. Die Funktionsweise dieses Datenspeichers ist in Bild 2.9 schematisch dargestellt.

* F. Pschenitzka, Inst. f. Werkstoffwissenschaften I,
8520 Erlangen

** Die technische Realisierung erfolgte durch die Elektronikwerkstatt der Technischen Fakultät der Universität Erlangen unter Mitarbeit von Herrn Freimann, der die Programmierarbeiten durchführte.

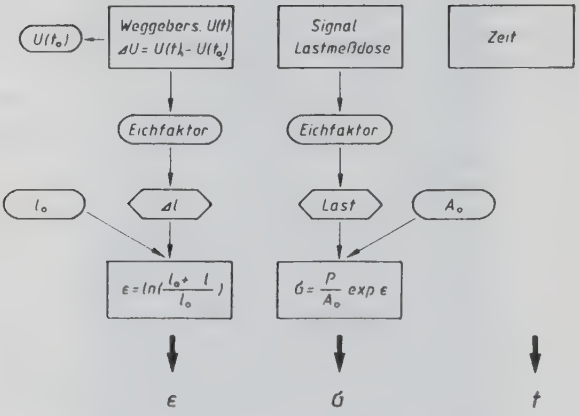


Bild 2.9: Funktionsweise des Datenspeichers (schematisch)

Die während eines Versuches konstanten Größen, wie Eichfaktoren, Anfangsquerschnitt und Anfangslänge werden vor Beginn des Versuches in Festspeicher eingelesen. Nach Betätigung der Starttaste bei Versuchsbeginn wird der aktuelle Spannungswert U (t_0) des Wegaufnehmers in einen weiteren Festspeicher geschrieben. Im weiteren Verlauf wird die Weggeberspannung U (t) registriert.

Aus der jeweiligen Differenz zwischen U (t) und U (t_0) ergibt sich mit dem Eichfaktor des Wegaufnehmers stets die Verlängerung l der Probe, mit deren Kenntnis die wahre Dehnung errechnet wird. Gleichzeitig wird das von der Lastmeßdose kommende Signal mit dem entsprechenden Eichfaktor in die vorliegende Last umgerechnet. Damit kann mit Kenntnis der Ausgangsquerschnittsfläche und der gleichzeitig registrierten Dehnung sofort die wahre Spannung berechnet werden.

Neben der mechanischen Spannung und der wahren Dehnung wird die Zeit registriert.

Weiterhin besteht die Möglichkeit die Wertetripel (σ, ε, t) wahlweise entweder nach einem jeweils frei vorwählbaren Dehnungs- oder nach einem Zeitintervall abzuspeichern, von einem in den anderen Modus zu wechseln, oder aber die Intervallzeiten zu verändern.
Das kleinste Zeitintervall beträgt 1 Sekunde und das kleinste Dehnungsintervall 0.01 % Dehnung. Dem entspricht eine Auflösung, die sich mit Hilfe des induktiven Wegaufhehmers und einer Schreiberbreite von 100 mV ergibt. Das Gerät umfaßt Speicherplatz bis zu 750 Wertetripel. Die Werte können über eine Schnittstelle nach Beendigung des Versuches mit Hilfe eines Programms in die Rechenanlage eingelesen werden. Ferner ist in diesem Gerät ein Rücksteller integriert, mit dem es möglich ist, das Signal vom Wegaufnehmer hoch aufgelöst gleichzeitig auf einen Schreiber aufzuzeichnen. Dies wurde zu Kontrollzwecken stets durchgeführt.

2.4.4. Kriechzugapparatur

Im Gegensatz zum oben beschriebenen CERT-Hochtemperaturzusatz mußte hier eine vollständige Apparatur aufgebaut werden. Neben der Erstellung eines Meßrahmens mit Hochtemperatureinrichtung galt es einen sämtliche Funktionen steuernden Schaltschrank zu bestücken.

Bild 2.10 zeigt den schematischen Aufbau der Verformungsapparatur.

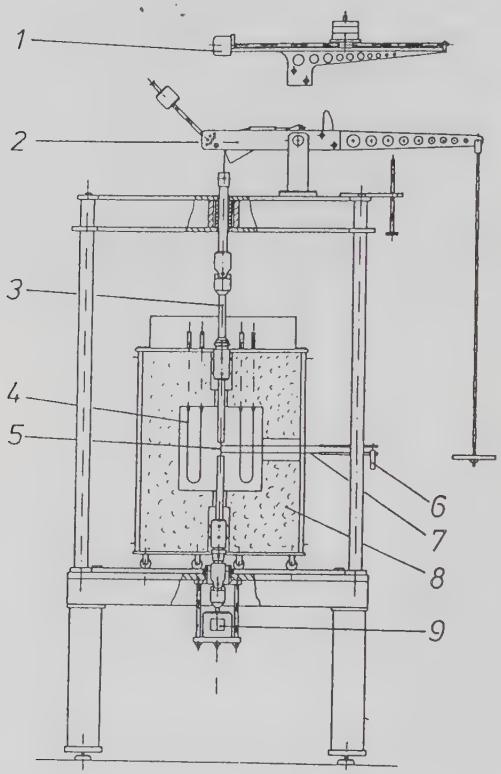


Bild 2.10: Kriechzugapparatur (schematisch)

Die konstruktive Auslegung der kraft- und dehnungsübertragenden Teile im Ofen aus Al_2O_3-Keramik, z.B. Stempel (3), Meßgestänge (7), sowie das Konzept der direkten Dehnungsmessung wurde hierbei von der in 2.4.2 beschriebenen CERI- Apparatur übernommen. Der Ofen (8) wird mit sechs U- förmigen MOSILIT- Heizelementen (4) betrieben. Da

diese aus Wolframkarbit bestehen, ist sichergestellt, daß keine Si-haltigen Dämpfe die Zeitstandfestigkeit der Edelmetallproben beeinträchtigen können. Deswegen wurde hier auf das Schutzrohr verzichtet. Dennoch wurde hier ebenfalls, wie im Fall der CERT- Apparatur, stets ein Temperaturgradient über die Meßlänge erreicht, der kleiner als $\pm$ 2 K war.
Der Ofen ist auf Rollen gelagert, wodurch er leicht auseinandergefahren werden kann, um die Probe (5) einbauen zu können und das Dehnungsgestänge (7,6) zu positionieren. Um zu verhindern, daß bei den hohen Versuchstemperaturen die aufsteigende Wärme zu einer Reibung aufgrund der Wärmedehnung in der Kugelbuchse führt, wurde um den oberen Stempel eine Kühlschlange gelegt. Weiterhin wurde zur Abschirmung ein Schild aus wärmebeständigem Kunststoff angebracht.
Die Kraftmessung erfolgte über eine Lastmeßdose. Für die Versuche mit konstanter Last wird ein einfacher Hebelarm mit Ausgleichsgewicht (2) verwendet. Bei Kriechversuchen mit konstanter wahrer Spannung wird üblicherweise ein Andrade-Chalmers-Hebelarm /24/ eingesetzt. Wegen der kostensparend klein gewählten Zugproben (vgl. 2.2.1) sowie den daraus resultierenden erforderlichen geringen Belastungen der Proben zwischen 0.5 und 50 kp, ist ein solcher Hebelarm nicht zu realisieren. Angepaßt an diese soeben genannten Randbedingungen müßte jener Hebelarm im günstigsten Fall eine Höhe von ca. 3 m aufweisen. Abgesehen von räumlichen Schwierigkeiten, würde dieser Hebelarm, selbst wenn er in Leichtbauweise gefertigt wird, im Vergleich zu den auf der Probe gewünschten wirksamen Kräfte, zu schwer sein. Eine elegantere Lösung besteht darin, den Lastteller mit einem mikroprozessorgesteuerten Schrittmotor auf dem Hebelarm (1) zu verschieben.

Die Steuerung wird mit Hilfe des in 2.4.3 beschriebenen Datenspeichers durchgeführt. Mit diesem wird stets unter Annahme einer Gleichmaßdehnung die aktuelle momentane mechanische Spannung berechnet. Dieser Wert wird als analoges Signal aus dem Datenspeicher in die Schrittmotorsteuerung eingespeist. Dieser aktuelle Istwert wird mit dem dort abgespeicherten Sollwert der mechanischen Spannung verglichen. Bei geringen Abweichungen, die unter 0.5 % der anliegenden mechanischen Spannung liegen, führt der Schrittmotor den Lastteller über eine Spindel in die entsprechende Position bis der Sollwert am

Datenspeicher erreicht ist. Das Anfahren bzw. Abbremsen des Schrittmotors wurde mit einem Sanftanlauf bzw. Sanftauslauf versehen, um ruckartige Bewegungen zu vermeiden.
Als Sollwert der mechanischen Spannung wird mit Betätigung der Starttaste der Schrittmotorsteuerung der Wert abgespeichert, der zu Beginn des Experimentes an der Probe anliegt. Für Einrichtungszwecke kann die Schrittmotorsteuerung auf manuellen Betrieb umgeschaltet werden. Ferner ist ein Schrittzähler eingebaut, mit welchem die Anzahl der Schritte der Spindelbewegung abgelesen werden kann.
Bild 2.11 zeigt die Gesamtansicht der Kriechzugapparatur mit Schaltschrank.

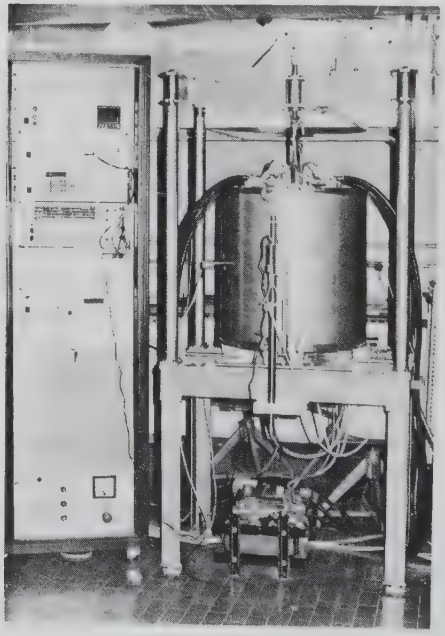


Bild 2.11: Kriechzugapparatur (Gesamtansicht)

2.4.5. CERT-Druckapparatur

Die CERT-Druckversuche wurden in der o. a. Festigkeitsprüfmaschine (Typ INSTRON) mit Hochtemperaturzusatz /25/ durchgeführt. Zur Beheizung der Probe wurde hier ein Silitrohrofen verwendet.
Im Bild 2.12 sind die Einbauverhältnisse einer Druckprobe verdeutlicht.

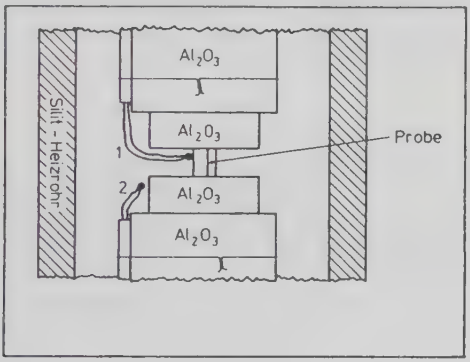


Bild 2.12: Einbauverhältnisse der Druckproben /26/

Die Kraftübertragung findet durch zwei ca. 300 mm lange Al_2O_3- Stempel statt. Zwischen diesen Stempeln und der Druckprobe werden ca. 5 mm dicke Plättchen aus Aluminiumoxid gelegt. Dies ist erforderlich, da bei den Versuchstemperaturen ab 1473 K die Druckproben im Laufe des Versuches mit Al_2O_3- Keramik zusammensintern. So wird umgangen, daß bei diesen Versuchen die Druckstempel beschädigt werden.
Das Thermoelement 1 dient zur genauen Bestimmung der Temperatur zu Versuchsbeginn an der Probe. Da dieses während des Versuches - der obere Stempel wird nach unten gefahren - nicht ortsfest ist, wird das Thermoelement 2 zur Ofenregelung herangezogen.

3. Gefügeuntersuchung

3.1. Verfahren zur Sichtbarmachung des Makro-Gefüges

Die Proben für die Makro-Gefügeuntersuchung wurden zunächst mit einem Schleifpapier der Körnung 1200 geschliffen und anschließend mit einer 3 µm- Diamantpaste poliert. Die Sichtbarmachung des Gefüges bei Edelmetallen erweist sich aufgrund ihrer guten chemischen Beständigkeit als schwierig. Im folgenden werden die Verfahren beschrieben, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

I. Kochendes Königswasser /27/, /29/

Die Probe wurde mit einer Pinzette mit Pt- Spitzen in die kochende Säure getaucht. Innerhalb weniger Minuten entwickelte sich das Gefüge. Mit dieser Methode konnten reines Pt und PtRh10 angeätzt werden. Bei den teilchenhaltigen Legierungen konnte kein Gefüge sichtbar gemacht werden.

II. Elektrolytisches Ätzen

Der Elektrolyt /28/ hatte nachfolgende Zusammensetzung:

65 ml dest. Wasser
20 ml Salzsäure 1.19
die Lösung soll mit NaCl gesättigt werden

Als Kathode diente ein Pt- Blech. Nach Anlegen eines Wechselstromes von 6 Volt entwickelte sich nach 1 - 2 Minuten das Gefüge. Mit diesem Verfahren konnten auch die teilchenhaltigen Werkstoffe angeätzt werden. Bezüglich des Mischungsverhältnisses vom dest. Wasser zur Salzsäure gibt es in der Literatur /28/ Modifizierungen. Ein Unterschied in der Wirkung zum soeben beschriebenen Elektrolyten konnte nicht festgestellt werden.

Bei einem weiteren elektrolytischen Ätzverfahren hat der Elektrolyt folgende Zuzsammensetzung:

4 ml HF (40 %-ig)
4 ml 2- molare NaCl- Lösung
36 ml H_2SO_4 (Konz.)

Es wurde bei einer Spannung von 9 V mit einer Pt- Kathode versucht das Gefüge anzuätzen. Hierbei kamen die Korngrenzen nur ganz schwach und nicht vollständig zum Vorschein. Im weiteren Verlauf wurde dieses Verfahren nicht weiter angewandt.

III. Thermisches Ätzen

Bei der einstündigen Wärmebehandlung (s.2.3) bei T=1673 K der polierten Druckproben wurde das Gefüge sichtbar. Die Qualität der Ätzung konnte noch verbessert werden, indem die Glühung in einem Vakuumofen durchgeführt wurde.

IV. Cyanide

In der Literatur /27/, /29/ als bestes Ätzverfahren für Edelmetallegierungen bekannt sind cyanidhaltige Lösungen. Aufgrund der Toxität dieser Substanzen und der Tatsache, daß mit dem thermischen Ätzen ein brauchbares Verfahren zur Verfügung stand, wurde auf eine Erprobung dieser Methode für die Gefügeentwicklung verzichtet.
Eine cyanidhaltige Lösung wurde dennoch später zur Herstellung durchstrahlbarer Edelmetallfolien für die Transelektronenmikroskopie verwendet (s. 4.1.6).

3.2. Anlieferungszustand

Da die Druck- bzw. Zugproben ihre Meßhöhe bzw. - länge in Richtung einer möglichen Textur (Kornlängung) haben sollten, mußte das Ge-

füge im Anlieferungszustand sichtbar gemacht werden. Dies geschah an den teilchenfreien Werkstoffen mit kochendem Königswasser oder, wie in Bild 3.1 dokumentiert ist, mit dem elektrolytischen Ätzverfahren (s. 3.1). An diesen Werkstoffen wurde für beide Blechstärken eine Walztextur gefunden. Im Bild 3.1 wird für das dünne Blech aus PtRh10 das Gefüge gezeigt. Eine Abschätzung für die Kornlängung GAR (grain aspect ratio) ergibt einen Wert um 10. Da sich herausstellte, daß nach der einstündigen Glühung bei 1673 K, der alle Verformungsproben zunächst unterworfen wurden (s. 2.3.), keine Textur mehr vorhanden war, wurde eine detaillierte Untersuchung des GAR nicht weiter vorgenommen.

Bei den teilchenhaltigen Legierungen ließ sich das Gefüge, abgesehen von der thermischen Ätzung, nur schlecht sichtbar machen. Wie Bild 3.2 zeigt, konnte beim Pt-1Z mit dem elektrolytischen Ätzverfahren noch andeutungsweise eine Kornstruktur sichtbar gemacht werden. Ob eine geringe Kornlängung vorliegt, konnte auch bei höherer Vergrößerung nicht entschieden werden.

Bei den Werkstoffen Pt-2Z und PtRh10-1Z konnte mit den in 3.1 beschriebenen Verfahren, abgesehen von der thermischen Ätzung, kein Gefüge sichtbar gemacht werden. In Bild 3.3 wird eine Aufnahme einer elektrolytisch geätzten Probe aus Pt-2Z gezeigt. Eine Betrachtung bei höherer Vergrößerung bringt keine weitere Information.

Die Ursache für die schlechte Anätzbarkeit für das Gefüge ist damit begründbar, daß aufgrund der hohen Versetzungsdichte, die beim Herstellungsprozeß durch die starke Kaltverfestigung beim Walzen in die Werkstoffe eingebracht wird, nicht nur die Korngrenzen bevorzugte Orte für einen chemischen Angriff darstellen.

Die Proben für die Verformungsversuche aus diesen Werkstoffen wurden derart aus den gelieferten Blechen entnommen, daß ihre Meßlänge in Richtung der letzten Walzrichtung lag. Diese war aufgrund von Riefen eindeutig festzustellen.

Bild 3.1
PtRh10
Anlieferungszustand
elektrolytisch geätzt
Kornlängung in
Walzrichtung
(horizontal)

2 mm

Bild 3.2
Pt-1Z
Anlieferungszustand
elektrolytisch geätzt

2 mm

Bild 3.3
Pt-2Z
Anlieferungszustand
elektrolytisch geätzt

2 mm

3.3. Gefügezustand nach der Wärmebehandlung

Um bei allen Versuchstemperaturen für die einzelnen Werkstoffe das gleiche Ausgangsgefüge zu erhalten, wurden die Proben für die Verformungsversuche zuvor einer Glühbehandlung, bei der in dieser Arbeit höchsten Versuchstemperatur von 1673 K unterzogen (s. 2.3).
Die Gefügeauswertung fand an polierten Proben statt, die dieser eben genannten Wärmebehandlung ausgesetzt waren. Die Ergebnisse werden im folgenden vorgestellt.

3.3.1. Pt und PtRh10

Im Bild 3.4 wird das Korngefüge des Platins gezeigt, wohingegen die Bilder 3.5 und 3.6 das Korngefüge des PtRh10 dokumentieren. Nach erfolgter Rekristallisation während der Glühbehandlung ist an beiden Werkstoffen, im Gegensatz zum Anlieferungszustand, keine Kornlängung mehr feststellbar. Die Korngrenzen sind nach der einstündigen Glühung bei PtRh10, wie aus Bild 3.5 ersichtlich ist, nur schwach entwickelt. Nach einer längeren Glühung sind diese dann, wie Bild 3.6 an einer 97 h geglühten Probe demonstriert, stark ausgeprägt. Das Kornwachstum wurde ebenfalls für beide Werkstoffe bestimmt. Die Werte für die mittlere Sehnenlänge nach der einstündigen Glühung, sowie nach diversen Glühzeiten, sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Ferner sind hier die Ergebnisse von Reuter /23/ aufgenommen, der die Gefügeuntersuchung am dicken Blech (Druckversuche) durchführte. Er wollte sich durch verschieden lange Glühdauern bestimmte Korngrößen an seinen Druckproben einstellen, um durch Festigkeitsmessungen an diesen Proben den Korngrenzenwiderstand k_y zu ermitteln.
Ein Vergleich zwischen dem dünnen und dicken Blech zeigt, daß die mittlere Sehnenlänge nach der einstündigen Glühung unterschiedlich ist.
Ferner fällt auf, daß beim dicken Blech mit zunehmender Auslagerungszeit keine Kornvergröberung zu beobachten ist. Bedingt durch das grobe Korn stehen zur Auswertung nur eine geringe Anzahl von Körnern zur Verfügung, die keine ausreichende Statistik erlauben. Daher kann ein Fehler angenommen werden, unter dessen Berücksichtigung die Korn-

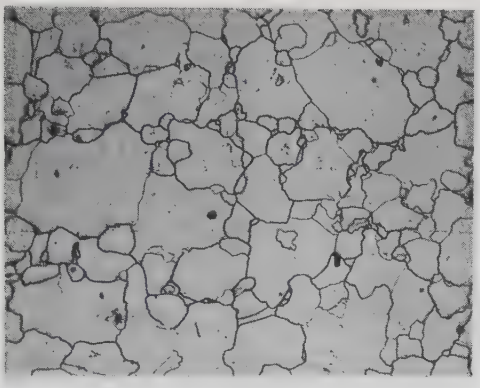


Bild 3.4
Pt
1h geglüht, 1673 K

0,5 mm

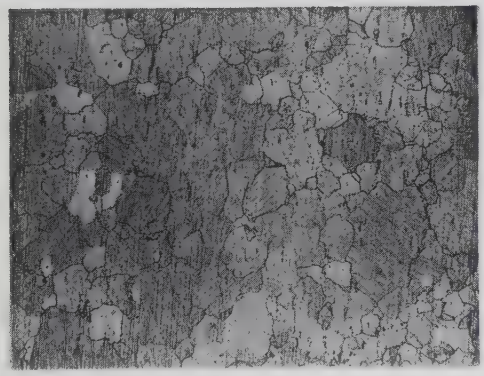


Bild 3.5
PtRh10
1h geglüht, 1673 K

1 mm

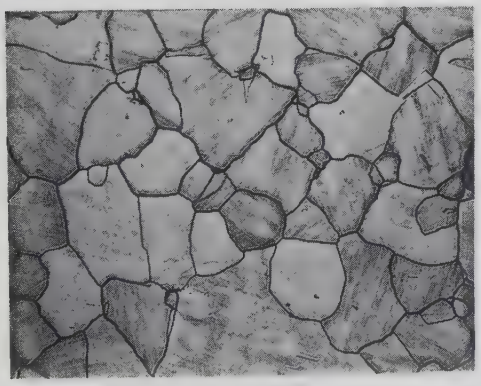


Bild 3.6
PtRh10
97h geglüht, 1673 K

1 mm

Werkstoff \ Glühzeit (h)	1	4	13	30	97	115	200	900
Platin dünnes Blech	0.087	-	-	-	0.499	-	-	-
Platin dickes Blech	0.891	-	-	-	-	-	0.837	0.704
PtRh10 dünnes Blech	0.149	-	-	-	0.289	-	-	-
PtRh10 dünnes Blech	0.147	0.175	0.184	0.211	-	0.248	-	-
PtRh10 dickes Blech	0.044	-	-	-	-	-	0.113	0.215

Tabelle 3.1: mittlere Sehnenlängen (in mm) von Pt und PtRh10 nach Glühung bei 1673 K

größe als konstant angesehen werden kann. Eine Erklärung für das fehlende Kornwachstum gibt Reed-Hill /30/. Demnach soll das Kornwachstum völlig zum Erliegen kommen, wenn die Korngröße in die Größenordnung der Probendimension kommt. Beck /31/ findet, daß das Kornwachstum verlangsamt wird, wenn in der Probendicke nur noch 10 Körner Platz finden. Diese Verhältnisse liegen am Druckmaterial vor, da bereits nach der einstündigen Glühung nur noch 3 - 4 Körner über dem Probendurchmesser vorhanden sind.

Die Bestimmung der Korngröße am dünnen Blech erfolgte an quadratischen Plättchen mit einer Kantenlänge von ca 15 mm. Demnach lagen in Kantenlänge über 100 Körner vor, und in Richtung der Probendicke immerhin noch ca. 12 Körner. Weiterhin sind die Ergebnisse von Vogler /26/ enthalten, der für mehrere Auslagerungszeiten bei 1673 K an PtRh10 die mittlere Sehnenlänge bestimmen sollte, um ein Zeitgesetz für das Kornwachstum aufstellen zu können. Für ein solches Wachstum gilt ein Gesetz folgender Form:

$$(3.1) \qquad s = k \cdot t^n$$

wobei t die Glühdauer und s die mittlere Sehnenlänge ist.
k und n sind Konstanten, die aus Bild 3.7 bestimmt werden können.

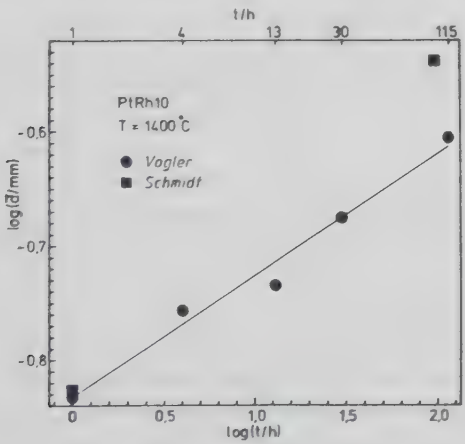


Bild 3.7: Kornwachstum in PtRh10 während Glühung bei 1400° C

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.2 eingetragen.

	k (mm/h^n)	n
dünnes Blech	0.15	0.11
dickes Blech	0.04 ± 0.01	0.22 ± 0.04

Tabelle 3.2 Konstanten im Kornwachstumsgesetz (Gl. Nr. 3.1)

Nach Gottstein /32/ sollte sich für Metalle technischer Reinheit ein n-Wert zwischen 0.2 und 0.3 ergeben. Der Wert für das dicke Blech liegt in diesem Intervall, derjenige vom dünnen Blech hingegen nicht. Eine Erklärung könnte, wie im Fall des Platins, wiederum darin gefunden werden, daß hier beim dünnen Blech das Wachstum verlangsamt ist, da nur noch ca. 4 - 6 Körner in Richtung der Probendicke liegen, wohingegen beim feinkörnigeren Druckmaterial diesmal ca. 80 Körner über dem Probendurchmesser vorliegen.

3.3.2 Teilchenhaltige Pt - Legierungen

Nach einstündiger Glühung bei 1673 K im Vakuumofen ist bei Pt-1Z und bei PtRh10-1Z deutlich im Lichtmikroskop eine Kornstruktur zu erkennen. Bild 3.8 verdeutlicht dies am Beispiel des Pt-1Z. In beiden Fällen lag eine logarithmische Verteilung der Sehnenlängen vor.
Für Pt-1Z ergab sich eine mittlere Sehnenlänge von 69 µm und für PtRh10-1Z eine von 43 µm. Bei einer näheren Betrachtung der Collagen, die für die Bestimmung der Sehnenlängen erstellt wurden, wird für Pt-1Z eine schwache Textur erkennbar. Eine Auswertung führt in Texturrichtung zu einer mittleren Sehnenlänge von 90 µm. Senkrecht dazu beträgt sie 62 µm.
Weiterhin kann an beiden Werkstoffen vereinzelt in kleinen Körnern ein feineres Gefüge beobachtet werden. Durch längere Glühzeiten kann dieses etwas besser entwickelt werden. Bild 3.9 soll an Pt-1Z einen Eindruck des feinen Gefüges vermitteln.

Beim Pt-2Z ist im Gegensatz zu den anderen teilchenhaltigen Werkstoffen, wie aus Bild 3.10 ersichtlich wird, zunächst undeutlich ein Gefüge erkennbar. Dennoch können sehr vereinzelt, wie in Bild 3.11 gezeigt wird, Bereiche gefunden werden, die ein feines Korngefüge aufweisen. Es ergibt sich somit eine mittlere Sehnenlänge von 4.5 µm. Die Verteilung ist logarithmisch. Den hellen und dunklen Flächenbereichen in Bild 3.10 konnte Reuter /23/ eine unterschiedliche Korngröße zuordnen. So ergab sich im hellen Gebiet ein um circa den Faktor 5 kleineres Korn als im dunklen Gebiet. Insgesamt ergibt sich eine mittlere Sehnenlänge von 4.5 µm.

Aufgrund der mangelnden Tiefenschärfe am Lichtmikroskop wurde für die Bestimmung des feinen Gefüges im weiteren Verlauf das Rasterelektronenmikroskop zu Hilfe genommen. Bild 3.12 zeigt einen Ausschnitt einer Collage von PtRh10-1Z.

Die Ergebnisse aller Korngrößenbestimmungen an den teilchenhaltigen Pt - Werkstoffen sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Beschreibung	Pt-1Z	Pt-2Z	PtRh10-1Z
dünnes Material, grobes Gefüge	69 µm	-	43 µm
dünnes Material, feines Gefüge	5 µm	4.5 µm	5.7 µm
dickes Material, feines Gefüge	4.8 µm	4.5 µm	4.1 µm
dickes Material, feines Gefüge 900 h geglüht	6.7 µm	6.3 µm	4.7 µm

Tabelle 3.3 mittlere Sehnenlängen der teilchenhaltigen Werkstoffe

Es sind auch die Ergebnisse von Reuter /23/ aufgenommenm, der das Gefüge am dicken Blech (Druckmaterial) untersuchte. Es wird bei allen Werkstoffen ein feines Korngefüge mit einer Sehnenlänge von circa 4 - 5 µm gefunden. Diese Korngrenzen wurden zunächst von Reuter /23/ als Großwinkelkorngrenzen interpretiert.

Bild 3.8
Pt-1Z
1h vakuumgeglüht, 1673 K

500 µm

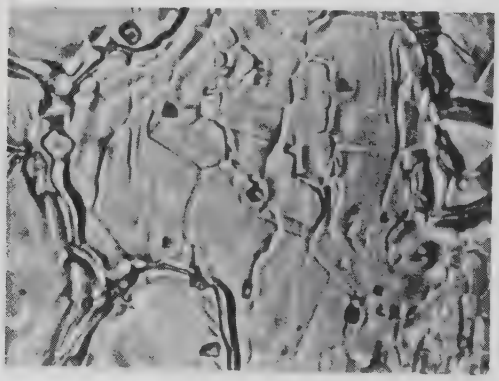


Bild 3.9
Pt-1Z
1h vakuumgeglüht, 1673 K

30 µm

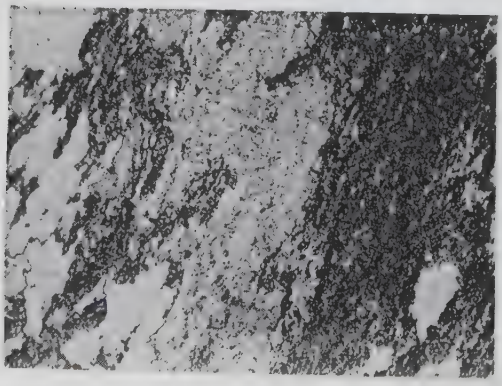


Bild 3.10
Pt-2Z
1h vakuumgeglüht, 1673 K

500 µm

Es wurde jedoch der Annahme nachgegangen, daß es sich beim groben Gefüge im Fall des Pt-1Z und PtRh10-1Z um Großwinkelkorngrenzen handelt, und das feine Gefüge aus Kleinwinkelkorngrenzen besteht.
Die Tatsache, daß das feine Gefüge nur vereinzelt gefunden wird, könnte damit in Einklang gebracht werden.

Es ist bekannt /33/, /34/, daß die Entstehung einer Subkornstruktur an Großwinkelkorngrenzen beginnt. Liegt nun eine Substruktur nur im Bereich dieser Korngrenzen vor, so wird diese nur dann sichtbar, wenn der Anschliff in unmittelbarer Nähe parallel zu einer Großwinkelkorngrenze erfolgt ist. Da dies statistisch gesehen selten der Fall sein wird, ist zu verstehen, daß die Substruktur nur selten zu erkennen ist.

Beim Pt-2Z stellt sich hingegen, bedingt durch die höhere Teilchendichte, ein feineres Korn ein, das bezüglich der Größe der Substruktur den anderen teilchenhaltigen Werkstoffen entspricht.
Um den Sachverhalt zu klären, wurden für PtRh10-1Z und Pt-2Z unter gleichen Bedingungen Laue - Rückstrahlaufnahmen angefertigt, wobei monochromatisches Röntgenlicht verwendet wurde. Im Bild 3.14 ist die Aufnahme für Pt-2Z wiedergegeben und in Bild 3.15, stellvertretend für die beiden anderen Werkstoffe, die Aufnahmen für PtRh10-1Z.

Aufgrund des experimentellen Befundes, daß beim Pt-2Z ein gleichmäßiger geschlossener Beugungsring erhalten wird und im Fall des PtRh10-1Z die Schwärzung nicht durchgehend ("spotty rings") ist, wird obige Hypothese erhärtet.

Im folgenden wird daher davon ausgegangen, daß im Fall der Legierungen mit 0.16 Gewichtsprozent Zirkondioxid das grobe Korn die Großwinkelkorngrenzen sind und beim Pt-2Z das feine Gefüge durch Großwinkelkorngrenzen aufgebaut ist.

Weiterhin wurde von Reuter /23/ das Wachstum des feinen Gefüges untersucht. Die Ergebnisse nach einer 900 h - Glühung sind ebenfalls in Tabelle 3.3 eingetragen. Es kommt zu keiner merklichen Vergröberung des Gefüges.

Bild 3.11
Pt-2Z
1h vakuumgeglüht, 1673 K

50 µm

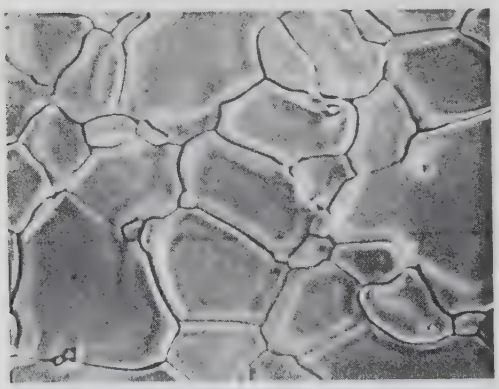


Bild 3.12
PtRh10-1Z
1h vakuumgeglüht, 1673 K
Rasterelektronenmikroskop

20 µm

Bild 3.13
Pt-2ZD
900h geglüht, 1673 K
anschließend geschliffen
und poliert

500 µm

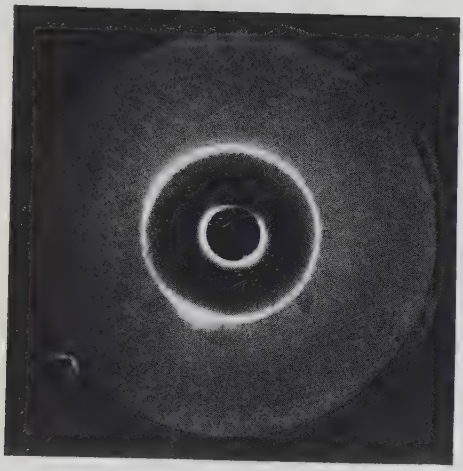


Bild 3.14: modifizierte Laue-Rückstrahlaufnahme an Pt-2Z

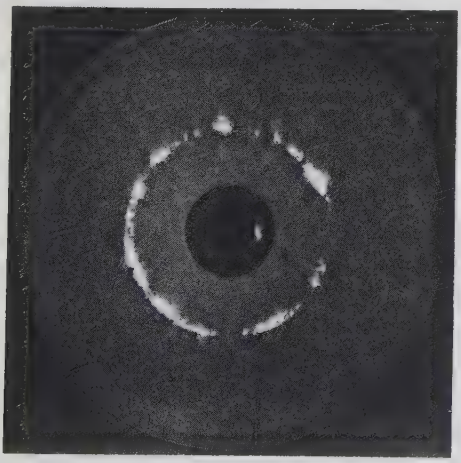


Bild 3.15: modifizierte Laue-Rückstrahlaufnahme an PtRh-1Z

An diesen langzeitgeglühten Proben wurden gegenüber dem Anlieferungszustand vermehrt große Poren gefunden. Um sicherzustellen, daß es sich hierbei nicht nur um Ätzgrübchen handelte, wurden die geglühten Proben erneut geschliffen und poliert. Bild 3.13 dokumentiert einen Befund an Pt-2ZD.

Die Ursache für diese Porenbildung könnte im Herstellungsprozeß zu suchen sein. Wie in /12/ beschrieben wird, sollen dort während des Sintervorganges die chemischen Rückstände, die vom Simultanfällungsprozeß herrühren, vollständig ausgetrieben werden. Dies ist, obwohl in dieser Hinsicht der Herstellungsprozeß schon deutlich verbessert werden konnte /12/, wohl noch nicht vollständig der Fall. Ferner ist es fraglich, ob durch Dichteschmieden eine 100 %ige Dichte erreicht werden kann. Darüberhinaus werden bei allen 3 Werkstoffen im Rasterelektronenmikroskop große Zirkondioxidteilchen bis zu einem Durchmesser von ca. 1 µm beobachtet. Zirkon wurde hierbei mit energiedispersiver Analyse nachgewiesen. In Bild 3.12 ist solch ein Partikel als weißer Punkt zu erkennen.

4. Bestimmung der ZrO_2 - Teilchenparameter

4.1. Präparationsmethoden für die Transelektronenmikroskopie

Um die Zusammenhänge zwischen Hochtemperaturfestigkeit bzw. Lebensdauer und Teilchenstruktur erkennen zu können, mußte zunächst das ZrO_2-Teilchengefüge durch relevante Parameter beschrieben werden. Diese sind Größe, Gestalt, Verteilung und Volumenanteil. Um den Zugang zu diesen Größen zu haben, mußten Verfahren entwickelt und erprobt werden, um dünne durchstrahlbare Proben für die Transelektronenmikroskopie herstellen zu können. In der Literatur sind die dabei auftretenden Schwierigkeiten zum Teil bekannt. Deswegen wurde von Schwahn und Hammer /35/ die Dispersoide mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung charakterisiert.
In den Kapiteln 4.1.2 bis 4.1.8 werden alle in dieser Arbeit angewandten Verfahren kurz beschrieben. Zunächst wird in Kapitel 4.1.1 die mechanische Vorbehandlung der Proben vorgestellt.

4.1.1. Mechanische Vorbehandlung

Für die Transelektronenmikroskopie werden, bedingt durch den Probenhalter, Rundproben mit einem Durchmesser von maximal 3 mm benötigt. Im Falle des 1 mm-dicken Zugmaterials wurden diese mit einer Funkenerosionsmaschine vom Typ "Agieton" unter Verwendung eines dünnwandigen Kupferrohres mit einem Innendurchmesser von 3 mm entnommen. Die 1 mm-dicken Scheibchen wurden dann mechanisch mit einem Schleifpapier der Körnung 1200 bis auf ca. 70 µm dünngeschliffen. Dieser Vorgang wurde trocken durchgeführt, um wieder leichter die abgeriebenen Partikel sammeln zu können. Im Anschluß daran wurden die Scheibchen mit einem 3 µm - Diamantspray poliert. Zur Verbesserung der Zielpräparation (siehe Bild 4.1) wurde mittels einer entsprechend geformten Matrize (a) durch dosiertes Andrücken, ein Relief (b) hergestellt. Anschließend wurde bei dieser Edelmetallfolie durch behutsames mechanisches Abschleifen der "Erhöhungen" an diesen Stellen "dünne" Bereiche geschaffen (c). Beim nachfolgenden chemischen oder

elektolytischen Dünnen sollten hier bevorzugt die ersten Löcher entstehen, deren Ränder genügend durchstrahlbare Fläche aufweisen sollten.

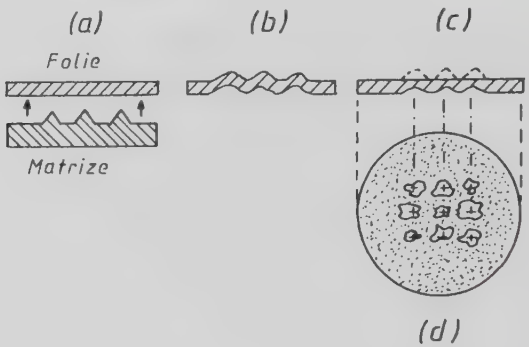


Bild 4.1: Zielpräparation der Proben für die Transelektronenmikroskopie

Bei der Probenherstellung aus dem Druckmaterial wurden zunächst mit einem Kupferdraht ca 0.3 mm dicke Scheiben abgetrennt, aus denen dann wieder mit dem Cu-Rohr die Rundproben mittels Funkenerosion entnommen wurden.

4.1.2 Elektolytisches Dünnen in einer Salzschmelze ($NaNO_3$/NaCl)

Dieses Verfahren wurde von Kesternich /36/ und Linke /37/ als aussichtsreiche Methode für die Herstellung von durchstrahlbaren Folien aus Platin und Platinlegierungen angesehen. Dennoch ergaben sich in /36/ diverse Schwierigkeiten. So lagen die Teilchen in Agglomerationen vor, aus denen keine statistisch repräsentativen Größenverteilungskurven ermittelt werden konnten. Damit war keine Aussage über den Volumenbruchteil möglich. Weiterhin gab es Unklarheiten in der Zusammensetzung der Teilchen, da teilweise ein hoher Eisengehalt (bis zu 50%) festgestellt werden konnte. Schumann /38/ konnte zeigen, daß

dieser durch die Präparation eingebracht worden sein mußte. Wurde bei dem Dünnungsprozeß als Probenhalter die sonst übliche Pinzette durch eine Pinzette mit Platinspitzen ersetzt, so konnte bei gedünnten Proben kein Eisengehalt mehr nachgewiesen werden. Um dieses Herstellungsverfahren einerseits verbessern zu können und andererseits eine routinemäßige Herstellung von durchstrahlbaren Proben zu gewährleisten, wurde eine Dünnungsapparatur errichtet, deren schematischer Aufbau in Bild 4.2 gezeigt wird.

Im Heizraum eines Simon - Müller - Ofens wird in einem Al_2O_3 - Tiegel (3) die Salzschmelze (6), bestehend aus 4 Teilen $NaNO_3$ und einem Teil NaCl, auf eine Temperatur von ca. 480 ^{o}C gebracht. Diese wird mit einem Thermoelement (2), welches sich in einem Al_2O_3-Schutzrohr (1) befindet, auf einem Schreiber registriert. Als Kathode (4) wird eine dünne, großflächige Platinprobe in die Salzschmelze getaucht. Die zu dünnende Platinprobe (5) wird mit einer Pinzette mit Platinspitzen, die anodisch geschaltet ist, in die Salzschmelze gehalten. Mit einer Gleichspannungsquelle wird eine Potentialdifferenz von ca. 2 Volt eingestellt.

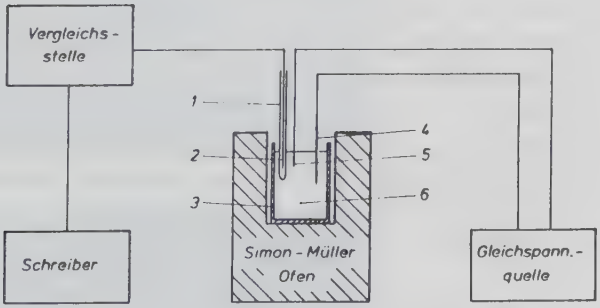


Bild 4.2.: Dünnungsapparatur (schematisch)

Ein typisches Beispiel einer auf diese Art gedünnten Probe zeigt Bild 4.3, das aus /38/ entnommen ist. Deutlich sind hier die dunklen, runden Teilchen zu erkennen. Wie von Kesternich /36/ werden auch hier Agglomerate gefunden. Eine Bestimmung des Volumenbruchteils anhand dieser Bilder führt zu größeren Werten als die theoretische Berechnung aus Herstellerangaben ergibt.

Aufgrund der Anordnung der Teilchen - es entsteht der Eindruck, daß oft Partikel übereinander liegen - wurde geschlossen, daß während des Dünnungsvorganges Teilchen auf die Probenoberfläche angeschwemmt werden. Diese Annahme wurde durch weitere experimentelle Untersuchungen bestätigt.

Bild 4.4 zeigt eine weitere Probe, die in der Salzschmelze gedünnt wurde. Hier sind neben den dunklen Partikeln auch helle Teilchen zu sehen. Wenn die ZrO_2-Partikel in der Folie liegen, müssen diese hell erscheinen, da Zirkondioxid einen geringeren Massenkontrast als das reine Platin liefert. Liegen die Partikel hingegen auf der Folienoberfläche, so überlagert sich bei der Bildentstehung der Massenkontrast der Teilchen und der der Platinfolie. Die Partikel erscheinen dann dunkel.

Eine Ablösung dieser angeschwemmten Teilchen versuchte Schumann /38/ durch nachträgliches Spülen in kochendem Wasser. Dies führte zwar zu kleineren, aber immer noch zu großen Volumenbruchteilen. Eine Verbesserung versprach eine Reinigung in kochendem Königswasser. Dies führte jedoch ebenfalls zu keiner deutlichen Abnahme der angeschwemmten Teilchen. Deswegen wurden weitere Reinigungsmaßnahmen angewandt, die auch für sich allein als Präparationsmethode eingesetzt wurden. Es handelt sich hierbei um folgende Verfahren:

a) elektrochemisches Dünnen in HF/ konz. H_2SO_4 (4.1.3)
b) Ionendünnung (4.1.4)

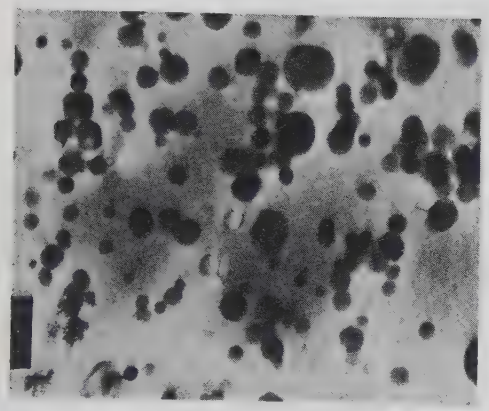


Bild 4.3
Zirkondioxidpartikel
(dunkel)
in einer Pt-Matrix

200 nm

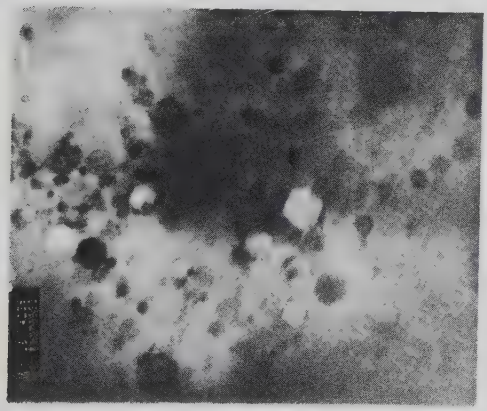


Bild 4.4
Pt-2Z, gedünnt in der
Salzschmelze,
hell und dunkel
erscheinende ZrO_2-Partikel
(s. Text)

200 nm

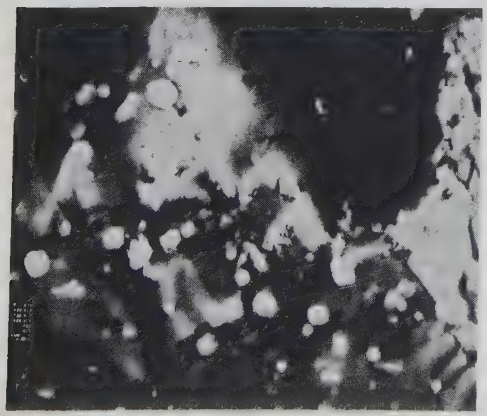


Bild 4.5
Pt-2Z mit ZrO_2-Partikeln
(hell) und Löchern in
der Folie (s. Text)
gedünnt in HF/H_2SO_4

500 nm

4.1.3 Elektrochemisches Dünnen in HF/ konz. H_2SO_4

Es wurde von der Firma Struers /39/ der Hinweis gegeben, daß in einem Gemisch aus

10 % konz. Flußsäure
90 % konz. Schwefelsäure

bei Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen 12 und 20 Volt, Platin - Edelmetalle in Lösung gebracht werden können. Da es aufgrund der Polarisation des Platins bei Gleichspannung zu keiner Auflösung kommt, mußte Wechselstrom angelegt werden. Als Gegenelektrode wurde wieder ein großes Pt - Blech gewählt. Die zu dünnende Probe wurde mit einem Probenhalter aus Kunststoff, in dem die elektrische Leitfähigkeit durch Pt - Drähte hergestellt wird, in den Elektrolyten gehalten. Eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Potentialdifferenzen zeigte, daß bei 12 Volt die Abtragungsrate am größten war. Bei den mechanisch vorgeprägten Proben (s. 4.1.1) entstanden hiermit nach ca. 1 Stunde die ersten Löcher in der Probe. Bild 4.5 ist eine hierfür typische elektronenmikroskopische Aufnahme von Pt-2Z. Die durchstrahlbaren Bereiche waren sehr stark zerklüftet und wiesen viele kleine Löcher auf. Es konnte dabei nicht zwingend entschieden werden, ob die Löcher dadurch entstanden sind, daß ZrO_2 - Teilchen aus der Matrix herausgelöst worden sind oder ob die Löcher aufgrund von Foliendickenschwankungen zurückzuführen sind.
Die erste Annahme wird dadurch befürwortet, daß ebenfalls Zirkoniumdioxid in Flußsäure löslich ist. Im erhitzten Zustand wird es auch in konzentrierter Schwefelsäure angegriffen. Demnach sind sowohl die Platinmatrix als auch die Teilchen im vorliegenden Elektrolyten löslich. Damit ist es denkbar, daß die Proben aufgrund von etwaigen geringen Spannungen an der Grenze Matrix-Teilchen, bevorzugt dort angegriffen werden. Dies würde zu einem Herauslösen der Teilchen führen. Diese vorhandenen Löcher und die Tatsache, daß die ZrO_2-Teilchen während der Folienherstellung ebenfalls angeätzt werden, führt zu einer großen Unsicherheit in der Bestimmung der Volumenbruchteile. Ferner waren die erzielbaren durchstrahlbaren Bereiche sehr klein, so daß diese keine ausreichende Teilchenstatistik zugelassen haben. Diese

Methode wurde auch eingesetzt, um die mittels Salzschmelze vorgedünnten Proben zu reinigen. Nach kurzer Zeit (ca. 2 - 5 Min.) war kein Effekt zu registrieren. Nach etwas längerer Anwendung (ca. 10 Min.) waren die Agglomerate auf der Oberfläche verschwunden. Andererseits wies aber die Probe wieder viele Löcher auf, so daß wiederum eine Auswertung nicht sinnvoll erschien.

4.1.4 Ionendünnung

Die Herstellung der Proben fand mit einer von Streb /40/ aufgebauten Ionendünnungsanlage statt. Der Materialabtrag erfolgt durch Ionenbeschuß. Mit Bildung des ersten Loches in der Folie schaltet sich die Anlage automatisch ab. Trotz Variation des Einfallwinkels der Ionen auf die Probenoberfläche wurde stets nur ein sehr steiler Abfall zum Loch hin erreicht. Demzufolge war entweder überhaupt kein durchstrahlbarer Bereich vorhanden oder der verwertbare Bereich war sehr klein. Ferner wurde durch den Ionenbeschuß eine starke Versetzungsstruktur, wie deutlich in Bild 4.6 zu erkennen ist, eingebracht. Aufgrund des Beugungskontrastes dieser Versetzungen können zahlreiche ZrO_2 - Teilchen überdeckt werden. Sie sind somit im Transelektronenmikroskop nicht immer sichtbar. Dies konnte nachgewiesen werden. Eine kontinuierliche Kippung der Probe im Probenhalter am TEM bei gleichzeitiger Betrachtung am Bildschirm zeigte das wechselnde "Sichtbarwerden" und "Verschwinden" von Teilchen.
Dieses Problem wurde mit Hilfe einer Bildentstehung mit rückgestreuten Elektronen im STEM - Modus* umgangen. Für die Bildentstehung ist hierbei der Materialkontrast verantwortlich. Dadurch wird der Beugungskontrast der Versetzungen eliminiert.
Bild 4.7 zeigt entsprechende Aufnahmen derselben Probenstelle zum Vergleich.

*scanning transmission electron microscope

Bild 4.6
Pt-2Z, ionengedünnt,
der Kontrast der hellen
Teilchen wird zum Teil von
der Versetzungsstruktur
überdeckt (s. Text)

200 nm

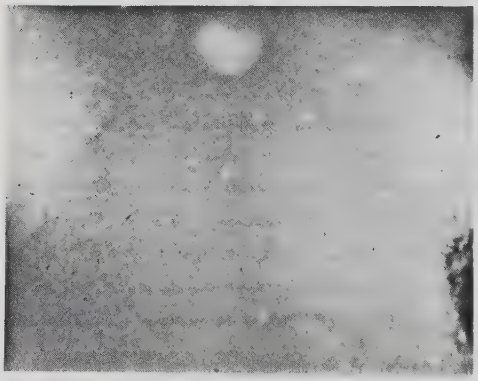


Bild 4.7.a
Pt-2Z
STEM - Hellfeldbild

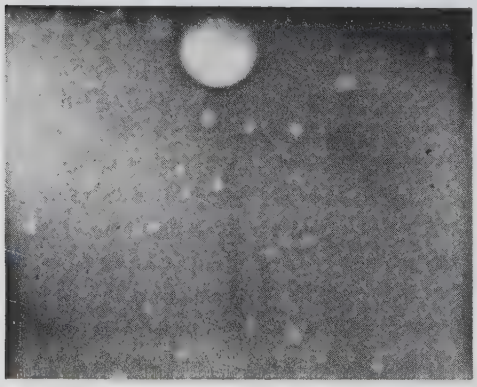


Bild 4.7.b
Pt-2Z
Bildentstehung mit rückge-
streuten Elektronen

Die auswertbaren Bereiche waren hier nicht so groß, daß sie eine befriedigende Teilchenstatikstik erlaubt hätten. Ferner war die Ausschußquote, d.h. es lag kein durchstrahlbarer Bereich vor, sehr groß. Bei Dünnungszeiten bis zu 200 Stunden war der Aufwand zudem erheblich.
Mit einer Ionendünnungsapparatur mit zweiseitigem Ionenbeschuß sollten bessere Ergebnisse zu erzielen sein. Solch eine Einrichtung stand hier nicht zur Verfügung.
Eine Reinigung der salzbadgedünnten Proben durch Ionenbeschuß entfernte zumeist die zunächst vorhandenen durchstrahlbaren Bereiche, obwohl die Beschleunigungsspannung der Ionen sehr klein gewählt wurde.

4.1.5 Elektrolytisches Polieren in $HNO_3/H_3PO_4/H_2SO_4$

Von Toušek /41/, Kesternich /36/ und Linke /42/ wird eine Lösung zu gleichen Volumenanteilen, bestehend aus Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, bei Anwendung von 50 Hz Wechselstrom bei Raumtemperatur vorgeschlagen. Dieses Verfahren wurde nach kurzer Testphase - im Vergleich zu den anderen Methoden als am wenigsten aussichtsreich - eingestellt.

4.1.6 Elektrochemisches Dünnen in einer cyanidhaltigen Lösung

Nachdem die in 4.1.2 bis 4.1.5 beschriebenen Verfahren nicht den gewünschten Erfolg brachten, wurde ein laut Literatur /26/ erfolgversprechendes Verfahren angewandt. Aufgrund der Toxität der Cyanide war zunächst davon Abstand genommen worden. Der elektrochemische Dünnungsvorgang fand hier in einer cyanidhaltigen Lösung folgende Zusammensetzung statt:

5 g KCN
100 ml dest. H_2O

Dieses Verfahren wurde zunächst in ruhender Lösung bei Raumtemperatur im Becherglas erprobt. Da sich auch hier Teilchenagglomerate, ähnlich wie im Fall der Salzschmelze (s. 4.1.2), auf der Probenoberfläche bildeten, wurden die weiteren Dünnungen mit einem Düsenstrahlverfahren durchgeführt. Hier wird die Probe während des Dünnungsvorganges ständig mit der Elektrolytlösung bestrahlt. Dadurch sollte eine Ansammlung der Teilchen auf der Probenoberfläche zu verhindern sein. Zur experimentellen Durchführung stand eine Apparatur der Firma Struers Typ Tenupol zur Verfügung. Nach der Lochbildung, die durch ein akustisches Signal angezeigt wird, wurde die Probe sofort entnommen. Die so erzeugten, durchstrahlbaren Bereiche zeigten immer noch Teilchenagglomerate auf der Probenoberfläche.
Bild 4.8 zeigt einen charakteristischen Ausschnitt.

Auch an diesen Proben wurde versucht, die Oberfläche mit dem Gemisch aus HF/ konz. H_2SO_4 (s. 4.1.3) oder durch Ionenätzen (s. 4.1.4) zu reinigen. Wie in Bild 4.9 dokumentiert ist, sind an vereinzelten Stellen gute Ergebnisse erzielt worden. Eine ausreichende Teilchenstatistik konnte hiermit nicht erhalten werden.

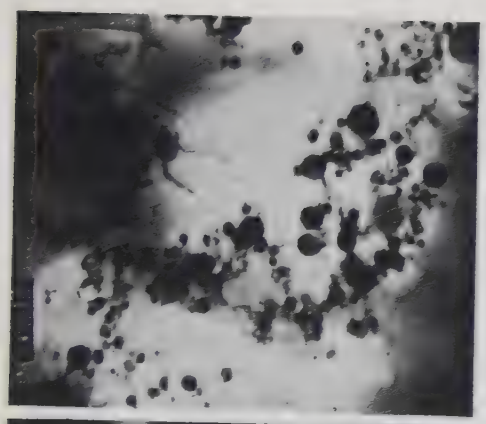


Bild 4.8
Pt-ZZ
in cyanidhaltiger Lösung gedünnt; es werden Teilchenagglomerate gefunden

200 nm

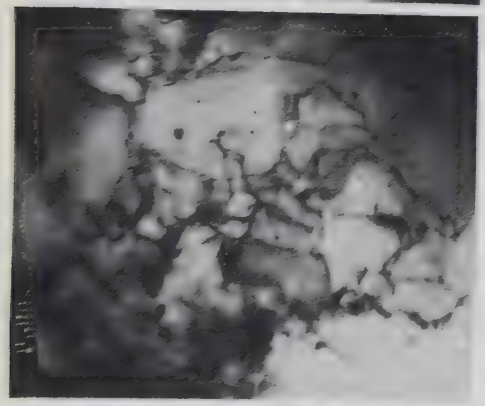
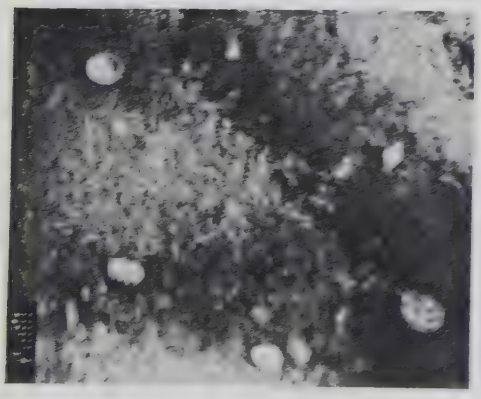


Bild 4.9
Von Teilchenanschwemmungen gereinigte Probenoberflächen von Pt-ZZ
a) mit HF/H_2SO_4

200 nm



b) mit Ionenätzen

200 nm

4.1.7 Ultramikrotomie

Keines der in 4.1.2 bis 4.1.6 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Proben für die Transelektronenmikroskopie lieferte genügend durchstrahlbare Bereiche, um statistisch abgesicherte Aussagen über Volumenbruchteile zu gewähren. Dies führte zu der Überlegung, ob nicht dünne, großflächige, durchstrahlbare Ultramikrotomschnitte herstellbar sind. In der Literatur wurden diesbezüglich einige Hinweise gefunden. So entwickelte Fernandez - Moren /43/ ein Ultramikrotom mit einem Diamantmesser, welches er für biologische und Metalldünnschnitte einsetzte. Er konnte Germaniumschnitte mit einer Dicke zwischen 10 und 30 nm anfertigen. Dieses Verfahren wurde neben vielen weiteren Reinmetallen auch an Reinplation /44/ /45/ angewandt. Es wird von 20 bis 100 nm dicken Schnitten berichtet.
Die ersten Versuche wurden in Erlangen am Institut für Anatomie durchgeführt. Die Schnitte wurden mit einem alten Diamantmesser angefertigt. Dies war, wie sich später herausstellte, zumindest mitverantwortlich, daß keine brauchbaren Schnitte erhalten wurden; denn es traten Stauchungen der Schnitte auf. Dies ist ein üblicher Effekt, der für verschiedene Metalle unterschiedlich stark auftritt. Im Fall des Reinplatins sollten jedoch gute Schnitte erzielbar sein /45/. Nachdem bekannt wurde, daß am IFAM in Bremen die Metalldünnschnitttechnologie beherrscht wird, wurden dort unter der Anleitung und dem persönlichen Einsatz von Frau Fleischmann* für alle teilchenhaltigen Pt-Werkstoffe Mikrotomschnitte angefertigt. Die ersten wiesen eine Dicke von ca. 200 nm auf. Im weiteren Verlauf wurden auch Folien mit nur noch ca. 100 nm Schichtdicke übermittelt. Nachfragen ergaben, daß ab diesem Zeitpunkt ein neues Diamantmesser verwendet wurde. Das Funktionsprinzip der Ultramikrotomie wird von Reimer /46/ beschrieben. Bild 4.10 zeigt einen Dünnschnitt bei elektronenmikroskopischer Betrachtung. Hierzu werden die kleinen Folien zwischen Trägernetzen gelegt.

Aufgrund des Herstellungsprozesses wird eine starke Verformung in die Probe eingebracht. Der Beugungskontrast der Versetzungen ist hier wieder (vgl. 4.1.4) störend bei der Betrachtung in der Durchstrah-

* Fr. Fleischmann, ehem. Inst. f. Werkstoffwissenschaften I, Erlangen

lungselektronenmikroskopie. Eine Verbesserung konnte erzielt werden, indem die Proben in einem heizbaren Probenhalter im Elektronenmikroskop bis auf 900 °C erwärmt wurden. Dabei kam es zu einer teilweisen Erholung des Gefüges, wie aus Bild 4.11 ersichtlich wird.

Eine Auswertung im TEM erweist sich hier immer noch als problematisch. Wie im Fall der Ionendünnung (4.1.4) lieferten Aufnahmen mit rückgestreuten Elektronen die besten Resultate, da hier der Beugungskontrast weitgehend eliminiert wird. Ein Beispiel hierfür zeigt Bild 4.12. Mit Hilfe dieser Technik wurden im weiteren die Teilchenauswertungen vorgenommen. Ein weiteres erfolgversprechendes Verfahren, um inkohärente Teilchen in einer Matrix abbilden zu können, sind Aufnahmen, die mittels einem conical - scan /47/ erzeugt werden. Dabei handelt es sich um ein modifiziertes Dunkelfeldbild. Beim "echten" Dunkelfeld erfolgt die Abbildung im Lichte eines definierten Bragg - Reflexes. Im Fall der hier vorliegenden inkohärenten Teilchen werden damit nicht alle Partikel in der Matrix sichtbar. Beim "conical dark field" tragen hingegen alle Bragg - Reflexe zur Bildinformation bei, die in einem Kreis, dessen Durchmesser zudem variierbar ist, liegen. Dadurch können inkohärente Teilchen weitgehend vollständig zur Abbildung gebracht werden. Die erforderliche Zusatzeinrichtung für das TEM stand jedoch nicht zur Verfügung. Durch eine Probeaufnahme aus Bremen /48/ konnte jedoch ein positives Urteil über dieses Verfahren getroffen werden. Neuerdings gibt es Hinweise /49/, daß Ultramikrotom - schnitte hergestellt werden können, ohne daß es zu einer Verformung innerhalb der erzeugten dünnen Proben kommen soll. Dies soll dadurch erreicht werden, daß die Schnitte in einer Kryoseinrichtung bei -180 °C angefertigt werden.

4.1.8 Herstellung von TEM - Proben durch Walzen

Die traditionelle Blattgoldherstellung gab Anstoß zur Überlegung, ob nicht dünne Platinfolien durch Walzen hergestellt werden können. Diese Methode wurde von Bencker /50/ fortgeführt. Mit einer Handwalze konnte dieser durchstrahlbare Bereiche mit einer Dicke von ca. 80 nm erzielen.

Bild 4.10
Pt-2Z
Mikrotomschnitt

1 µm

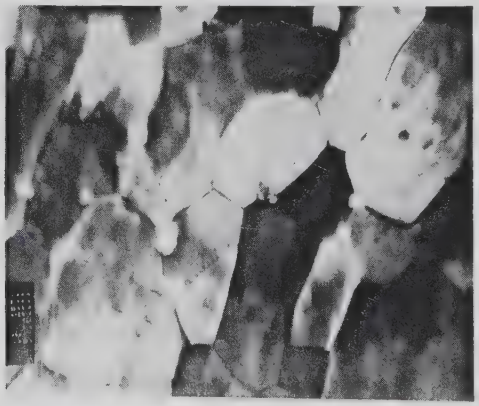


Bild 4.11
Pt-2Z
Mikrotomschnitt mit erholtem Gefüge nach einer Glühung bei 1173 K

500 nm

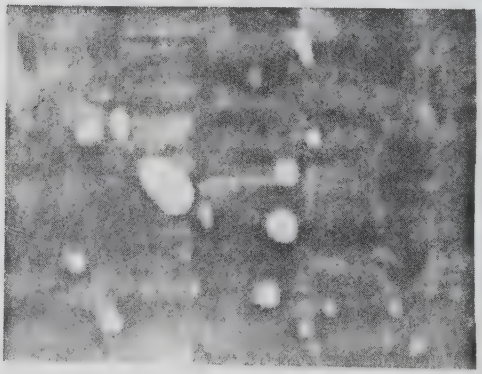


Bild 4.12
Pt-2Z
Aufnahme mit rückgestreuten Elektronen

200 nm

4.2 Schichtdickenbestimmung

Zur Ermittlung des Volumenbruchteils ist es notwendig, die Dicke der untersuchten TEM - Folie zu kennen.
Diese wurde im vorliegenden Fall auf zwei Weisen bestimmt.

4.2.1 "Hütchenmethode"

Dieses auf Goodhew und Chescoe /51/ zurückgehende Verfahren kam in modifizierter Ausführung /108/ zur Anwendung. Dabei wird im Elektronenmikroskop mit der STEM-Einrichtung der Elektronenstrahl, der senkrecht auf der Probenoberfläche steht, fein fokusiert. Dies bewirkt, daß an dieser Stelle auf der Probenober- und -unterseite "Hütchen" aufwachsen. Diese entstehen aus Verunreinigungen, die sich in der Gasphase und/oder Probenoberfläche befinden.
Eine anschließende Verkippung der Probe im TEM um einen bekannten Winkel α und die daraus resultierende laterale Verschiebung der Hütchen ermöglicht es, die Foliendicke t mit Hilfe der Formel (4.1) zu ermitteln /108/.

(4.1)
$$t = \frac{x - \left[\frac{D_o \cos\alpha + d_o \cos\alpha}{2} \right]}{V \sin\alpha}$$

Hierin bedeuten:

- t : Foliendicke
- x : Abstand der Hütchen nach dem Kippen gemessen an jeweils den Außenrändern
- α : Kippwinkel
- D_o: Teilchendurchmesser Unterseite
- d_o: Teilchendurchmesser Oberseite
- V : Vergrößerung

Diese Methode erlaubte an Pt-Werkstoffen kein standardmäßiges Arbeiten. Bei Schichtdicken um 200 nm kam es selten zur Bildung von Kontaminationshütchen. Bei dünneren Folien gelang zu Beginn der Untersuchung im TEM das Aufbrennen von 1 bis 2 Hütchen, die jedoch oft nur einen schwachen Kontrast lieferten und deshalb schwierig auszuwerten waren. Versuche, die Probenoberfläche mit Säuren zu verunreinigen, um eine Kontaminationsbildung günstig zu beeinflussen, zeigten keinen durchschlagenden Erfolg. Dem Hinweis /52/, daß goldbedampfte Oberflächen leichter zu kontaminieren sind, wurde nachgegangen. Die Oberflächenbelegung mit Gold konnte jedoch nicht gleichmäßig erzielt werden. Es bildeten sich kleine, kristalline Inseln, die keinen Einfluß auf die Kontamination zeigten.
Durch die stark eingeschränkte Anwendbarkeit dieser Methode für Pt-Werkstoffe, sowie die Tatsache, daß hiermit nur Genauigkeiten der Volumenbruchteilbestimmung von ± 15 % erreicht werden können, wurde das nachfolgend beschriebene Verfahren angewandt, welches von Schumann /53/ an Nickelbasislegierungen erfolgreich erprobt worden war.

4.2.2 Convergent - Beam - Electron - Diffraction (CBED)

Hierbei wird ein Beugungsbild mit einem konvergenten Strahlenbündel erzeugt. Von Kossel und Möllenstedt /54/ wurde gefunden, daß hierbei ein System von Interferenzstreifen entsteht, das zusätzlich zur Bragg - Reflexion auftritt. Für den Zweistrahlfall, d. h. wenn die Netzebenen genau in Bragg - Position liegen, ordnete Mac Gillavry /55/, unter Zuhilfenahme der dynamischen Theorie für die Elektronenbeugung, die Minima dieser äquidistanten Interferenzstreifen der Probendicke zu. Weitere Überlegungen von Ackermann /56/ führten schließlich zu einer Gleichung, mit deren Hilfe eine Bestimmung der Foliendicke durchführbar ist.

$$(4.2) \qquad (s_i^2 + (1/\xi_i^2))\, t^2 = n_i^2$$

Hierin bedeuten:

s_i : die Abweichung des i - ten Minimums von der Bragg - Lage

ξ : die Extinktionsdicke

t : die Probendicke

n : ist eine ganze Zahl, die die Ordnung der Interferenzstreifen angibt

Um die Zusammenhänge darstellen zu können, wird im folgenden eine Auswertung an Pt-2Z für eine Probenstelle skizziert. Weitere Details sind bei Kelly et al. /57/ und Allan /58/ zu finden.
Bild 4.14 zeigt ein Beugungsbild. Links ist der Primärstrahl und rechts der gebeugte Strahl mit den Interferenzstreifen zu sehen.

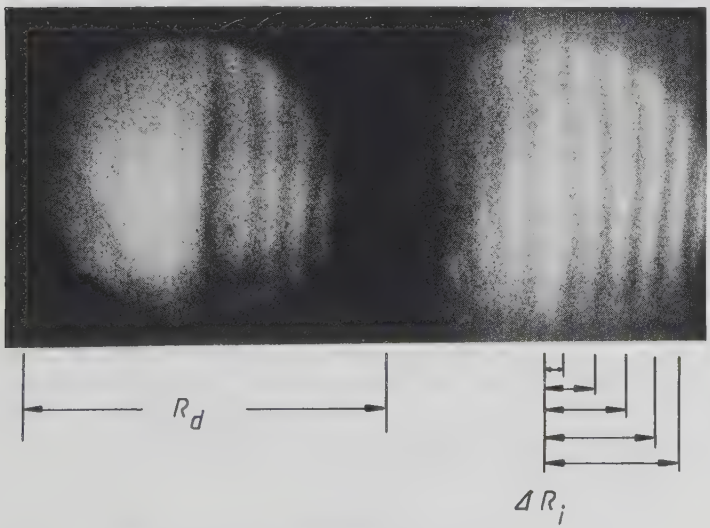


Bild 4.14: CBED - Linien aufgenommen an Pt-2Z

Die s_i - Werte aus Gleichung (4.2) werden dadurch berechnet, indem die Abstände ΔR_i der Intensitätsminima von der Mitte des gebeugten Strahls bestimmt werden und jeweils durch den Abstand R_d zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl dividiert werden. Es gilt:

$$s_i = \lambda \Delta R_i / d^2 R_d \qquad (4.3)$$

wobei λ die Wellenlänge und
d der Gitterabstand der reflektierenden Netzebene ist.

Um Fehler zu eliminieren, die von absorbierenden Kristallen herrühren /57/ wird Gleichung 4.2 umgeschrieben in:

$$(s_i/n_i)^2 + (1/n_i^2) (1/\xi^2) = 1/ t^2 \qquad (4.4)$$

wobei eine Auftragung von $(s_i/n_i)^2$ über $1/n_i^2$ durchgeführt wird.
Da mit zunehmender Probendicke die Ordnungen der Interferenzstreifen ins 0. Maximum laufen, ist zunächst nicht bekannt, welche Ordnung n_i zum ersten auftretenden Minimum gehört. Es muß zunächst eine Wahl für das erste n_i getroffen werden. Ist diese richtig geschehen, so ergibt sich in oben erwähnter Auftragung eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinate die Foliendicke beinhaltet.
Im Bild 4.15 ist die Auswertung für die Probenstelle aus Bild 4.14.

Hieraus wird ersichtlich, daß eine Indizierung, die mit $n_i = 1$ beginnt, zu einem gebogenen Kurvenverlauf führt. Indizierungen, die mit $n_i \geq 3$ starten, zeigten ebenfalls Krümmungen, jedoch mit anderer Richtung im Kurvenverlauf.
Für $n_i = 2$ liegen die Punkte am besten auf einer Geraden, wobei nur der Wert bei $n_i = 2$ abweicht. Hierbei kann es zu einem Fehler kommen, der darin besteht, daß sich das 1. Minimum schon im Hineinlaufen ins 0. Maximum befindet. Die Extrapolation führt zu einem Wert für die Foliendicke von 211 nm.

Die Auswertung solcher Interferenzstreifen wird durch Kickuchi-Linien vereitelt, da es zu Verschiebungen in den Interferenzstreifen führt. Diese treten in den Edelmetallfolien leider sehr häufig auf. Ferner führen Dickenschwankungen in der Folie zu Verbiegungen der Interferenzstreifen /57/, wodurch die Auswertung gestört wird.
Dieser Effekt kommt im vorliegenden Fall daher, daß die dünnen Edelmetallfolien, die zwischen den Trägernetzen liegen, leicht gebogen sind. Der Elektronenstrahl trifft also nicht immer senkrecht auf die Probenoberfläche.

Da dennoch dieses Verfahren erfolgversprechend schien, wurde damit von Bencker /50/ eine systematische Bestimmung der Volumenbruchteile für die Pt-Werkstoffe vorgenommen. Seine Ergebnisse sind mit in Kapitel 4.1.3 aufgenommen. Die Genauigkeit dieser Schichtdickenbestimmung liegt bei 2 % /57/.

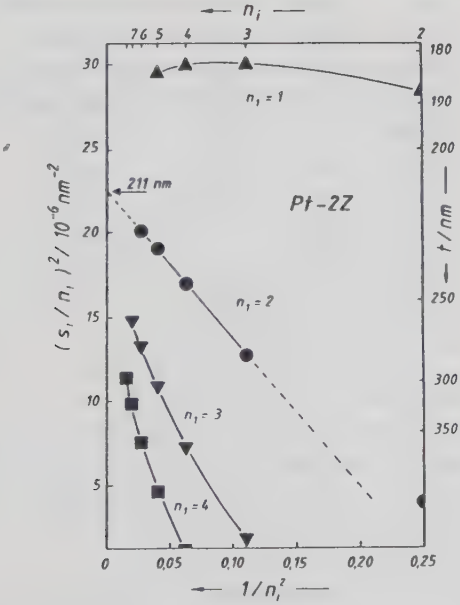


Bild 4.15: Auswertung von CBED-Linien

4.3. Ergebnisse der TEM - Untersuchung

4.3.1. Bestimmung der Teilchengrößen

Mit Hilfe der nach 4.2.2 bis 4.2.8 hergestellten Proben, konnten Teilchengrößenverteilungen bestimmt werden. Dies geschah mit Hilfe eines Digitalisierungstisches und eines Rechenprogrammes /59/. In den Tabellen 4.1 bis 4.3 sind die Ergebnisse für alle drei Werkstoffe angegeben. Beim untersuchten Material handelte es sich hierbei um die dünnen 1 mm - dicken Bleche. Die Tabellen beinhalten die Anzahl N der registrierten Teilchen, den Herstellungsprozeß der Proben, den mittleren Schnittkreisdurchmesser d der Teilchen sowie einen korrigierten Wert $\bar{d}$ für denselbigen. Die Korrektur soll dem Effekt Rechnung tragen, daß kleine Teilchen statistisch gesehen, zu wenig erkannt werden. Diese Korrektur konnte mit obigem Rechenprogramm durchgeführt werden.
In den Tabellen sind die Ergebnisse von Schumann /38/ aufgenommen.
Die Ergebnisse von Bencker /50/, vornehmlich für das Druckmaterial, sind in Tabelle 4.11 übernommen.

Nr	Herstellung	d (nm)	$\bar{d}$ (nm)	N
4	KCN	27.0	27.0	293
8	KCN	21.5	20.4	126
14	Ionendg.	43.4	--	76
20	Mikrotom	34.6	32.0	221
25	Mikrotom	42.8	40.3	244
26	Mikrotom	34.9	32.8	93
29	Mikrotom	31.9	29.7	83
	Salzschmelze /38/		26.0	

Tabelle 4.1 Pt-1Z, Schnittkreisdurchmesser

Nr	Herstellung	d (nm)	$\bar{d}$(nm)	N
3	KCN	18.7	17.3	277
30	Mikrotom	33.9	31.5	127
	Salzschmelze /38/			

Tabelle 4.2 Schnittkreisdurchmesser für PtRh10-1Z

Nr	Herstellung	d (nm)	$\bar{d}$ (nm)	N
9	KCN	33.6	32.9	65
10	KCN	37.6	37.2	75
11	Ionendg.	37.2	--	--
12	Ionendg.	55.5	54.5	44
13	Ionendg.	42.3	41.5	57
15	Mikrotom	42.2	38.7	192
16	Mikrotom	49.2	46.7	250
17	Mikrotom	36.6	34.4	187
18	Mikrotom	44.5	42.1	87
19	Mikrotom	41.5	38.5	153
31	Mikrotom	43.3	42.3	440
	Salzschmelze /38/		42	
	Ionendg.		36	

Tabelle 4.3 Schnittkreisdurchmesser für Pt-2Z

Der mittlere Durchmesser d_k in Tabelle 4.4 (1. Zeile) ergibt sich daraus, daß eine Gewichtung der korrigierten mittleren Durchmesser mit der Anzahl der ausgewerteten Teilchen N vorgenommen wurde.

	Pt-1Z	PtRh10-1Z	Pt-2Z
	+ 9.3	+ 9.7	+13.6
d_k (alle Werte)	31.0	21.8	40.9
	-10.6	- 4.5	- 8.0
	+ 5.3		+13.0
d_k ohne Salzbad	35.0	31.5	41.5
+ Cyanid	- 5.3		- 7.1

Tabelle 4.4 Mittelwerte der Schnittkreisdurchmesser

Eine nähere Betrachtung der Tabellen 4.1 bis 4.3 zeigt, daß die bestimmten mittleren Schnittkreisdurchmesser an salzbad- und cyanidgedünnten Proben, im Gegensatz zu den anders präparierten Proben, kleiner sind. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß kleine Teilchen bevorzugt auf der Oberfläche haften bleiben. Für die Bestimmung der wahren mittleren Teilchendurchmesser können solche Proben dann nicht verwendet werden. In Tabelle 4.4 Zeile 2 sind die Werte eingetragen, die sich dann ergeben.

Im Bild 4.16 ist exemplarisch für Pt-1Z eine Durchmesserverteilungskurve dargestellt. Hierbei ist schon die Korrektur der kleinen Durchmesser erfolgt.

Die Schnittkreisverteilungskurven haben alle ein ähnliches Aussehen. Sie haben zu den großen Werten hin einen flacheren Auslauf. Es werden vereinzelt große Teilchen gefunden. Teilweise noch größere Teilchen konnten schon im Rasterelektronenmikroskop bei der Korngrößenbestimmung (s.3.3.2) gefunden werden.Die Durchmesserverteilung ist bei den hier untersuchten Werkstoffen sehr breit. Dies entspricht dem experimentelle Befund /60/ bei anderen ODS- Legierungen (oxide dispersion strengthening).
Weiterhin wird für die Oxidverteilung keine statistische räumliche Verteilung gefunden. Eine systematische Abrasterung im Elektronenmikroskop, wie sie bei der Bestimmung des Volumenbruchteils nötig ist,

zeigt, daß die Partikel nicht einheitlich über die Probe verteilt sind. So werden sowohl Gebiete gefunden, die zum Teil vermehrt Oxide beinhalten, als auch andere, die keine Oxide aufweisen. Diese Gebiete liegen jedoch nicht weit auseinander (µm-Bereich), so daß bei der Bestimmung der Volumenbruchteile an Mikrotomschnitten die ausgewertete Fläche sicherstellte, daß annähernd eine Mittellung über die Inhomogenität der Teilchenverteilung vorlag. Im Fall der Druckwerkstoffe hingegen ist eine größere Inhomogenität zu beobachten. Hier konnte eine regelrechte zeilige Anordnung der teilchenhaltigen Gebiete beobachtet werden.

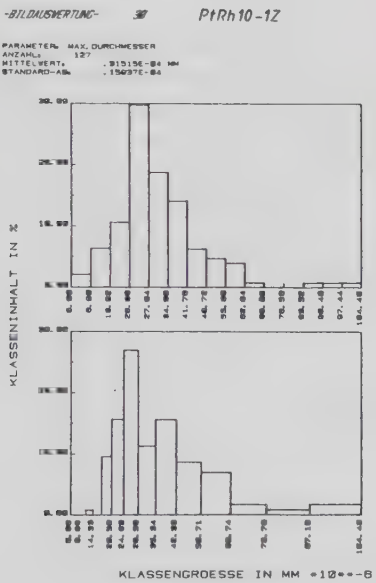


Bild 4.16: Korrigierte Durchmesserverteilung der ZrO_2-Teilchen für Pt-1Z

4.3.2 Bestimmung der Volumenbruchteile

Mit Hilfe der Schnittkreisdurchmesserverteilungskurven aus Abschnitt 4.3.1 konnten nach Kenntnis der Foliendicke (vgl. 4.2) nach Umrechnung mittels Rechenprogramm /53/ auf räumliche Verhältnisse Volumenbruchteile bestimmt werden.
Aufbauend auf erste Ergebnisse wurde diese Bestimmung von Bencker /50/ fortgeführt. Die Volumenbruchteilbestimmung fand nur an Proben statt, die mit dem Mikrotom oder durch Walzen hergestellt waren. Im ersteren Fall sollte von annähernd gleich dicken Folien ausgegangen werden. Trotzdem wurden hier im untersuchten Bereich 4 bis 8 mal die Schichtdicke t bestimmt. Die Tabelle 4.5 beinhaltet die ersten Ergebnisse.
Die Schichtdicke wurde hier bis auf eine Ausnahme mit der Hütchenmethode ermittelt. In diesem Fall wurde die Foliendicke mit einer Auswertung von CBED-Linien (s. 4.2.2) bestimmt.Das für diese Folien einzige auswertbare Bild lieferte eine Schichtdicke von 211 nm. Dieses Verfahren wurde von Bencker /50/ für fortführende Volumenbruchteilbestimmungen übernommen.

	t (nm)	x	N	V_V (%)			V_V (theor.)
Pt-2Z	213 $^{232}_{199}$	6	168	0.45	0.48	0.51	1.6
Pt-2Z	174 $^{188}_{162}$	4	87	0.41	0.44	0.46	1.6
Pt-2Z	206 $^{240}_{160}$	5	153	0.30	0.34	0.42	1.6
Pt-2Z	211	1	233		0.50		1.6
PtRh10-1Z	189 $\pm$19	8	123	0.13	0.15	0.16	0.6
Pt-2ZD	80 $^{108}_{66}$	6	82		0.23		0.6

Tabelle 4.5 Angaben zur Volumenbruchteilbestimmung
x ist die Anzahl der Schichtdickenbestimmungen im untersuchten Bereich

In der Tabelle 4.5 sind neben der mittleren Schichtdicke t auch der kleinste und größte aufgetretene Wert enthalten.

Die unterschiedlichen Volumenbruchteile für Pt-2Z ergeben sich dadurch, daß bei den einzelnen Auswertungen - durch die Statistik bedingt - eine unterschiedliche Anzahl größerer Teilchen (> 100 nm) gefunden wurden. Da deren Zahl sehr klein ist (< 10), trägt ein einziger großer Partikel schon merklich zum Volumenbruchteil bei. Bei der Berechnung der Volumenbruchteile kommt es aufgrund der asymetrischen Verteilungskurve für die Teilchendurchmesser zu einem geringen Fehler, da die Umrechnung von Schnittkreisverteilungen in Volumenbruchteile nur für lineare Verteilungskurven exakt durchführbar ist. Dieser Unsicherheit überlagert sich weiterhin ein Fehler bei der Foliendickenbestimmung. Bei der Hütchenmethode treten diesbezüglich Fehler von $\pm$ 15 Prozent auf /51/. Das CBED-Verfahren liefert die Foliendicke mit einem Fehler von ca $\pm$ 2 Prozent /57/. Da die EM-Proben aber nicht exakt planparallel zwischen den Trägernetzen liegen, sondern leicht gebogen sind, kann dies dazu führen, daß die Schichtdicke nicht genau senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt wird. Dies führt in diesem Fall zu größeren Schichtdicken.

Eine Außerachtlassung dieses Fehlers würde aber dennoch die Diskrepanz zwischen den experimentell bestimmten Werten für den Volumenbruchteil und den aus den Herstellerangaben theoretisch berechneten Werten deutlich werden lassen. So sollten die Legierungen Pt-1Z und PtRh10-1Z 0.6 Volumenprozent und Pt-2Z 1.6 Volumenprozent ZrO_2-Teilchen beinhalten. Diese Werte ergeben sich aus dem bei der Herstellung /12/ eingebrachten $ZrOCl_2$-Pulvergehaltes unter der Annahme, daß sich dieses mit Sauerstoff vollständig zu ZrO_2 umsetzt.

Aus Versuchen mit Neutronenkleinwinkelstreuung von Schwahn u. Hammer /35/ geht hervor, daß eine unterstöchiometrische Zusammensetzung ZrO_x mit x von 1.5 - 1.7 vorliegt. Damit allein könnte jedoch die Diskrepanz hier nicht erklärt werden.

Einen weiteren Beitrag zur Klärung dieses Sachverhaltes wird die Rasterelektronenmikroskopie (4.4) ergeben.

In der nachfolgenden Tabelle 4.6 sind zusammenfassend die am TEM bestimmten mittleren Volumenbruchteile eingetragen. Die Werte für das Druckmaterial sowie für das Pt-1Z sind aus Auswertungen von Bencker /50/ hervorgegangen. Die Angabe der Fehlergrenzen ergibt sich aus den

Extremwerten für die Foliendicke, die bei den jeweiligen Auswertungen bestimmt worden waren.

Werkstoff	Pt-1Z	Pt-2Z	PtRh10-1Z	Pt-1ZD	Pt-2ZD	PtRh10-1ZD
V_V (%)	0.14	$0.44^{+0.77}_{-0.14}$	$0.15^{+0.01}_{-0.02}$	0.06	0.37	0.21

Tab. 4.6 Volumenbruchteile der Dispersoide (TEM-Auswertung)

4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Eine Betrachtung des Korngefüges im Rasterelektronenmikroskop (s. 4.2 und 4.3.1) zeigte, daß vereinzelt Teilchen mit größerem Durchmesser als 100 nm auftreten. Da diese Flächen für die Sichtbarmachung des makroskopischen Gefüges thermisch geätzt waren, konnte anhand dieser Aufnahmen kein Flächenanteil und somit kein Volumenanteil bestimmt werden.

Zu diesem Zweck müssen ebene, in diesem Fall polierte Oberflächen vorliegen. An diesen konnten aber keine Teilchen im normalen Rasterbetrieb sichtbar gemacht werden. Erst mit Hilfe von rückgestreuten Elektronen konnte - aufgrund des Materialkontrastes - eine Abbildung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, mit dem nicht nur die Oberfläche abgebildet wird, sondern die Information bis zu einer gewissen Tiefe aus der Probe stammt.

Diese Tiefe muß für eine Bestimmung des Volumenanteils bekannt sein. Hierzu gibt es für begrenzte Energiebereiche "Reichweiteformeln", die einem Potenzgesetz folgen /61/.

$$(4.5)\quad R = a\,(\,E_0\,(\,keV\,))^n\,(\,\mu g cm^{-2}\,)$$

Hierbei ist a eine Konstante, E die Anregungsspannung in keV, n eine

Konstante, die zwischen 1.3 und 1.67 liegt, und R ist die Reichweite in Massendicken.
Um die Reichweite in µm zu erhalten, muß durch die Dichte des vorhandenen Materials dividiert werden. Diese Reichweite gibt an bis zu welchen Tiefen ein Materialkontrast sichtbar wird.
Außer von den eben genannten Größen ist diese noch von der Ordnungszahl der Elemente abhängig.
Demnach müssen für jeden Werkstoff die Konstanten a und n bestimmt werden. Dies geschieht mittels Transmissionskurven /61/.
Da für Platin keine Werte bekannt waren, wurden zur weiteren Abschätzung für Pt und PtRh10 die Werte für Gold, welches hinsichtlich der Ordnungszahl ein Nachbar des Platins ist, herangezogen. Nachfolgend sind zwei von verschiedenen Experimentatoren bestimmte Reichweiteformeln für Gold angegeben.

(4.6) $R_x = 9.0\ E^{1.5}$ /62/ für Energiebereich zwischen 5 - 15 keV

(4.7) $R_E = 10\ E^{1.43}$ /63/ für Energiebereich zwischen 10-100 keV

Die Indizes weisen darauf hin, daß zur Ermittlung der Konstanten unterschiedliche Extrapolationsverfahren verwendet wurden /61/.
In Tabelle 4.7 sind mit den beiden Formeln für verschiedene Anregungsspannungen die Reichweiten für PtRh10 berechnet worden. Es wurden hierzu die Dichtewerte von PtRh10 (20.0 g/cm^3) verwendet.

Anregungsspannung	5 keV	7 keV	10 keV	15 keV	20 keV
(4.6)	50	83	142	261	-
(4.7)	-	-	135	240	363

Tabelle 4.7 Reichweite in nm für PtRh10 für verschiedene Anregungsspannungen

In Bild 4.18 sind Aufnahmen der gleichen Stelle gezeigt, die bei verschiedenen Anregungsspannungen entstanden sind. Mit zunehmender Spannung nimmt die Zahl der Teilchen aufgrund der ansteigenden Informationstiefe zu.

Eine Bestimmung des Volumenbruchteils sollte, sofern die Gleichung für die Reichweite Gültigkeit besitzt, für alle Anregungsspannungen zum gleichen Wert führen.
Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.8 zusammengefaßt.

	10 keV	15 keV	20 keV	20 keV
(4.6)	0.51	0.52	0.36	0.51
(4.7)	0.52	0.55	0.39	0.56

Tabelle 4.8 Mittels REM bestimmte Volumenbruchteile (in Prozent) der Dispersoide in PtRh10-1Z (vgl. Bild 4.18)

Die Aufnahmen, die bei 5 keV und 7 keV aufgenommen wurden, konnten nicht sinnvoll ausgewertet werden, da nur wenige Teilchen mit einem flauen Kontrast zu sehen waren. Die Volumenbruchteile, die sich bei den Aufnahmen zwischen 10 keV und 20 keV ergaben, stimmen nahezu überein. Bei 20 keV ergab eine Messung kleinere Werte.
Dies kann daran liegen, daß einige Teilchen aufgrund des stärker sichtbaren Versetzungsgefüges von dessen Kontrast überdeckt werden. Es ist bekannt /61/, daß mit zunehmender Anregungsspannung auch die Austrittstiefe derjenigen rückgesteuerten Elektronen zunimmt, die aus den Objektinhomogenitäten über den Materialkontrast hinaus einen Beitrag zur Bildentstehung liefern.
Dies wird im Verlauf der Bilder 18 a - d deutlich.

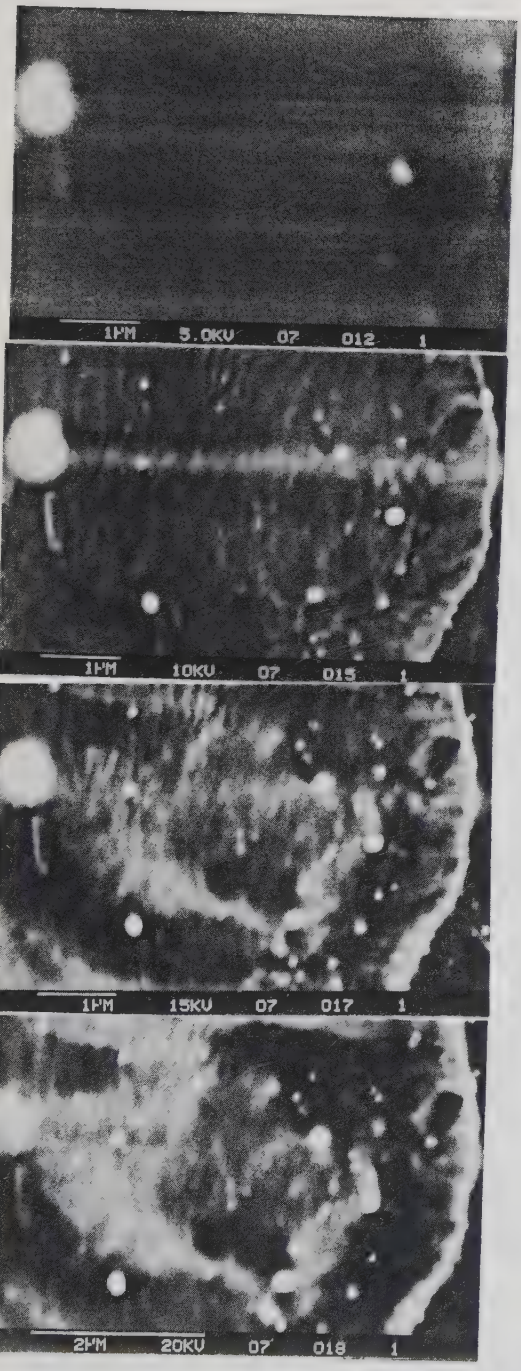


Bild 4.18
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an PtRh10-1Z mit rückgestreuten Elektronen unterschiedlicher Beschleunigungsspannung

a) 5 keV

b) 10 keV

c) 15 keV

d) 20 keV

Für die weitere Auswertung wurde deswegen eine Anregungsspannung von 15 keV gewählt. Es ergeben sich damit die in Tabelle 4.9 angeführten Reichweiten.

	Pt-1Z	Pt-2Z	PtRh10-1Z
(4.6)	244	244	261
(4.7)	224	224	240

Tabelle 4.9 Reichweiten in nm bei 15 keV Anregungsspannung

Im Bild 4.19 wird eine charakteristische Schnittkreis-Durchmesserverteilungskurve gezeigt.

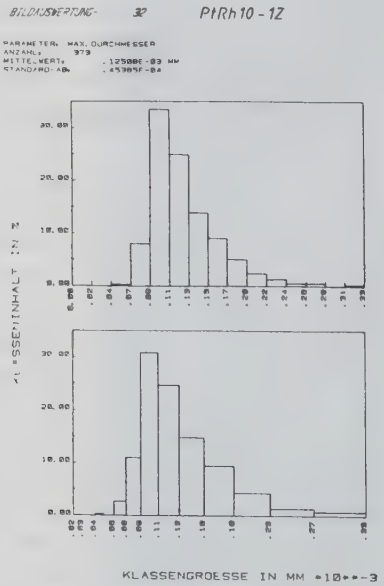


Bild 4.19: Schnittkreisdurchmesserverteilung der ZrO_2-Dispersoide in PtRh10-1Z

Unterhalb einer Teilchengröße von ca. 60 - 80 nm können die Dispersoide im REM nicht mehr abgebildet werden und entziehen sich deshalb der Analyse. Im übrigen ergeben sich Verteilungskurven bis zu Größen von ca. 300 nm mit einem Peak bei 100 nm. Vereinzelt treten auch größere Teilchen um 500 nm auf. Diese sind schon bei der Korngrößenbestimmung aufgefallen.
Die großen Teilchen (>100 nm) sind in den dünnen Folien im TEM meistens nicht zu sehen, da sie beim Herstellungsprozeß der Folien mit dem Mikrotom vermutlich aus der Oberfläche gerissen werden. Zahlreiche Löcher in den Folien unterstützen diese Vermutung.
Eine Untersuchung einer mikrotomierten Probe im REM führte dazu, daß keinerlei Teilchen gefunden wurden; die großen waren nicht mehr vorhanden und die kleinen lagen unterhalb der Auflösungsgrenze.

Eine Ermittlung des Volumenbruchteils mit den in Tabelle 4.9 angegebenen Reichweiten führt zu den Werten in Tabelle 4.10.

	Pt-1Z	PtRh10-1Z	Pt-2Z
(4.6)	0.55 $^{0.69}_{0.43}$	0.52 $^{0.63}_{0.42}$	0.74 $^{0.92}_{0.59}$
(4.7)	0.58 $^{0.72}_{0.46}$	0.55 $^{0.67}_{0.45}$	0.78 $^{0.97}_{0.62}$

Tabelle 4.10 Im REM bestimmte Volumenbruchteile der ZrO_2-Dispersoide in Prozent

Es sind weiterhin Fehlergrenzen angegeben, die sich daraus ergeben, daß der Materialkontrast im Bereich der maximalen Reichweite R nur noch flaue und verschwommene Konturen liefert. Dies führt zu einem Fehler in der Erfassung der Anzahl der Teilchen, da extrem flaue Konturen nicht berücksichtigt wurden, sowie zu einem Fehler in der Bestimmung der Durchmesser der Teilchen. Darüberhinaus ist für die berechnete Informationstiefe ein Fehler anzunehmen, da die Berechnung der Reichweite mit der für Gold bestimmten Konstanten durchgeführt wurde. Dieser Fehler ist jedoch gering gegenüber der Tatsache, daß

die Konstanten in der Gleichung schon unterschiedlich bestimmt werden können. Diesem Sachverhalt wurde jedoch schon in den Tabellen 4.7 bis 4.10 Rechnung getragen.
Unbeachtet des großen Fehlers kann jedoch durch Addition der Volumenbruchteile, die aus elektronenmikroskopischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen gewonnen wurden, die aus Herstellerangaben theoretisch berechneten Werte nahezu verifiziert werden. Dies trifft in besonderem Maße für die Werkstoffe Pt-1Z und PtRh10-1Z zu. Im Fall des Pt-2Z bleibt eine Diskrepanz bestehen.

Um zu klären, ob etwa zwei sich überlagernde Größenverteilungskurven vorliegen (Duplex -Teilchengefüge), wurde exemplarisch im Fall des PtRh10-1Z die Teilchendurchmesserverteilungen sowohl für eine EM- als auch für eine REM Auswertung in Teilchendichtedurchmesserverteilungen umgerechnet und in Bild 4.20 dokumentiert.

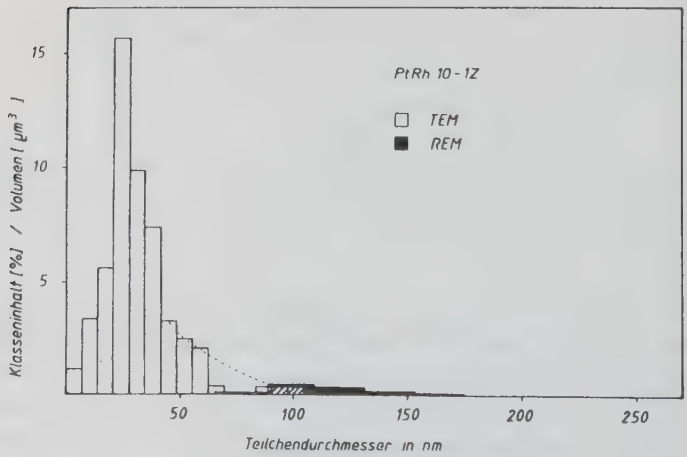


Bild 4.20: ZrO_2-Teilchendichtedurchmesserverteilung in PtRh10-1Z

Die hellen Säulen wurden mit dem EM, die dunklen mit dem REM erhalten. Es zeigt sich, daß kein Duplex - Gefüge vorliegt. Die Verteilungskurve weist nur ein Maximum auf.
Weiterhin ist ersichtlich, daß sich im Bereich zwischen 60 nm und 90 nm eine Lücke in der Verteilung andeutet. Diese entsteht dadurch, daß im Elektronenmikroskop Teilchen ab dieser Größe zu selten nachgewiesen werden, da sie vermutlich bei der Probenherstellung aus der Oberfläche entrissen worden sind. Im Rasterelektronenmikroskop hingegen liegen diese Partikel unterhalb der Auflösungsgrenze. Eine Korrektur dieser durch die Untersuchungsmethoden vorgegebenen Lücke führt zu größeren Volumenbruchteilen. Hierzu wurde eine Abschätzung vorgenommen. Dazu wurde die Annahme gemacht, daß ein geschlossener Kurvenverlauf - wie in Bild 4.20 gestrichelt eingezeichnet - vorliegt.
Um diesen zu realisieren, wären zusätzliche Teilchen nötig, die einen Volumenbruchteil von circa 0.9 Prozent liefern würden.

4.5 Gesamtergebnisse (tabellarisch) Teilchenuntersuchung

		$\bar{d}$ /nm	Volumenbruchteile in %			
			TEM	REM	TEM + REM	theoretisch
dünnes Blech	Pt-1Z	35.0	0.14	0.57	0.71	0.6
	PtRh10-1Z	31.5	0.15	0.53	0.68	0.6
	Pt-2Z	41.5	0.44	0.76	1.20	1.6
dickes Blech	Pt-1ZD	25.0	0.06	0.75	0.81	0.6
	PtRh10-1ZD	50.0	0.21	0.36	0.57	0.6
	Pt-2ZD	36.0	0.37	0.79	1.16	1.6

Tabelle 4.11: Gesamtergebnisse Teilchenauswertung aus Gleichung 4.6 und 4.7 ermittelt

5. Festigkeitsuntersuchung

5.1 Gewichtsverlust durch Abdampfen bei T = 1673 K

Platin besitzt bei tiefen Temperaturen an Luft eine Oxidschicht, die bei hohen Temperaturen flüchtig ist /64/. Dadurch wird ein Metallverlust bewirkt. Um einen Einfluß dieses Verlustes auf den Probenquerschnitt bei Langzeitversuchen erfassen zu können, wurde für die höchste Versuchstemperatur von 1673 K die Abdampfrate in einfachen Versuchen bestimmt. Hierzu wurde eine Pt-Probe in einem Kammerofen einer bestimmten Glühdauer ausgesetzt und der Gewichtsverlust durch Wägung bestimmt. Um die Genauigkeit der Wägung zu steigern, wurde diese vor und nach der Glühung gegen ein Referenzgewicht durchgeführt. Um den hier bestimmten Wert zu festigen, wurde von Klein /65/ eine Untersuchung für verschieden lange Glühdauern an Pt durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Bild 5.1 dargestellt.

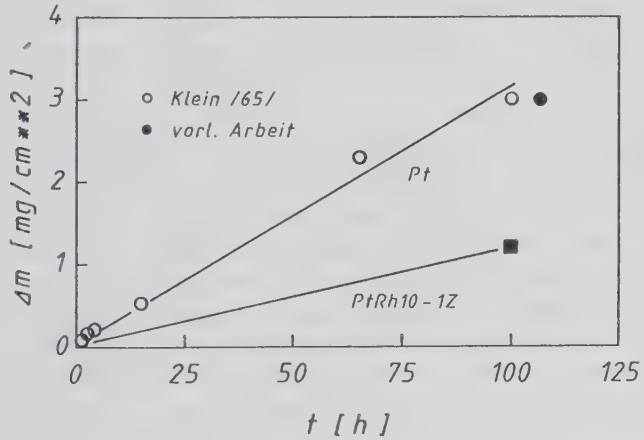


Bild 5.1: Gewichtsverlust bei 1673 K
von Pt (Kreise) bzw. PtRh10 (Quadrat)

Es wird ein mit der Zeit linearer Gewichtsverlust gefunden. Dies steht im Einklang mit Angaben in der Literatur /66/, /67/, /68/,

/69/. Die Ergebnisse für die Abdampfraten sind in Tabelle 5.1 zusammen mit Literaturwerten eingetragen.

	Abdampfraten (mg/cm^2)
Philips /66/	0.0063
Alcock /67/	0.0092
Krier und Jaffee /68/	0.0096
Jehn /69/	0.72
Klein /65/	0.031
vorl. Arbeit	0.029

Tabelle 5.1 Abdampfraten von Pt bei T = 1673 K

Daraus wird ersichtlich, daß der hier bestimmte Wert um den Faktor 3 größere Abdampfraten liefert im Vergleich zu /66/, /67/, /68/, in denen Versuche ebenfalls in einer Ofenatmosphäre durchgeführt wurden, in welcher sich ein Reaktionsgleichgewicht einstellen konnte. Die Untersuchung von Jehn /69/ hingegen ergab die größte Abdampfrate. Dies liegt daran, daß dort während des Versuchs die Probe ständig mit Sauerstoff gespült wurde (99.99 vol % O_2 mit 1.3×10^4 MPa Druck).
Zulegieren von Rhodium bis 30 Gewichtsverlust führt nach Raub und Plate /64/ zu einer Verminderung der Abdampfrate.
Dies konnte hier bestätigt werden. Im Bild 5.1 ist der Gewichtsverlust von PtRh10-1Z mit eingetragen. Dieser ist nur ca. ein Drittel dessen von Platin.

Eine Abschätzung des Gewichtsverlustes mit der hier bestimmten Abdampfrate von Platin für einen Kriechversuch bei 1673 K von 100 Stunden Dauer (längste beabsichtigte Versuchsdauer bei 1673 K) führt demnach zu einem Wert von 0.3 mg/cm^2. Bezogen auf die Meßlänge der Probe ergibt sich dort ein Gewichtsverlust von 0.3 Prozent.
Die sich daraus ergebende Querschnittsverminderung wurde bei den Festigkeitsuntersuchungen nicht weiter berücksichtigt.

5.2 Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

Für die im weiteren Verlauf durchgeführten Festigkeitsberechnungen ist es notwendig, Kenntnis über die elastischen Konstanten bei den betreffenden Versuchstemperaturen zu haben. Ferner sind sie erforderlich um temperaturkompensierte Auftragungen vornehmen zu können. Die elastischen Konstanten wurden deshalb in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1400 ^{o}C dynamisch mit der Resonanzmethode nach Förster /70/ bestimmt. Hierzu wurden rechteckige Proben* mittels Funkenerosion und anschließendem Überschleifen hergestellt. Anschließend wurden die Proben wie üblich wärmebehandelt (s. Abschn. 2.3).
Im Bild 5.2 a) ist für alle hier untersuchten Pt-Werkstoffe die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls und in 5.2 b) die des Schubmoduls aufgetragen.
Der Elastizitätsmodul fällt für alle Werkstoffe von Raumtemperatur bis zu 800 ^{o}C linear ab. Danach zeigt er einen etwas stärkeren Hochtemperaturabfall. Im Fall des Reinplatins kann eine Gerade bis 1300 ^{o}C durchgezogen werden.

Legierungen mit Platin-Matrix weisen alle annähernd das gleiche dE/dT auf, wohingegen die absolute Lage der Elastizitätsmodulwerte unterschiedlich ist. Diese relativen Verschiebungen können nicht durch den Einfluß der Zirkoniumdioxidteilchen erklärt werden. Hierzu sind die vorliegenden Konzentrationen zu gering.
Eine Erklärungsmöglichkeit wäre durch verschieden stark ausgeprägte Anisotropien gegeben. Aussagen über diese kann mit Hilfe der Querkontraktionszahl getroffen werden.

* Abmessungen siehe S. 77 unten

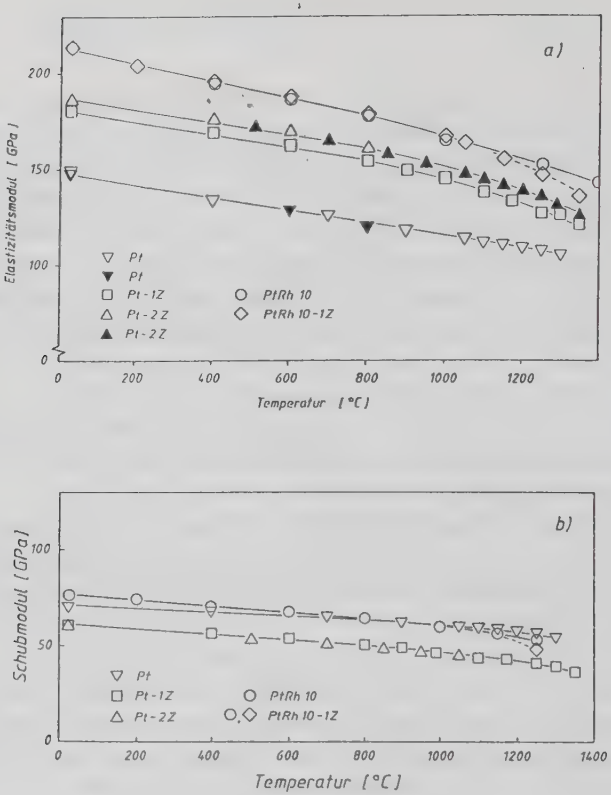


Bild 5.2: Elastische Konstanten der Edelmetallegierungen als Funktion der Temperatur

a) Elastizitätsmodul

b) Schubmodul

Die Schubmodulwerte für PtRh10-1Z fallen - bis auf die Werte bei T = 1250 °C - mit denjenigen von PtRh10 zusammen.

Kuhn /71/ konnte zeigen, daß die Querkontraktionszahl, die sich aus den experimentell bestimmten E- und G-Werten berechnet, mit zunehmender Anisotropie, je nach Vorzugsrichtung der Kristallite, entweder größer oder kleiner werden kann. Dabei können Werte größer als 0.5 oder kleiner als 0.3 auftreten. Mit dieser Abweichung vom ν-Wert für isotropes Material geht eine Verschiebung der absoluten Werte für den Elastizitätsmodul einher.

Für die hier untersuchten Werkstoffe wurden bei Raumtemperatur folgende Querkonstraktionszahlen ermittelt.

Werkstoff	ν
Pt	0.08
Pt-1Z	0.50
Pt-2Z	0.55
PtRh10	0.4
PtRh10-1Z	0.4

Tabelle 5.2 Aus G- und E-Werten unter Annahme der Isotropie berechnete Werte

Demnach weisen alle Werkstoffe eine unterschiedlich stark ausgeprägte Anisotropie auf.
Die Absolutwerte bei den rhodiumhaltigen Legierungen für den E-Modul sind aufgrund des Rhodiumgehaltes höher als diejenigen der Werkstoffe mit Reinplatinmatrix. Weiterhin bedingt dieser, daß die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten - wie aus Bild 5.1 deutlich wird - stärker wird /72/.
Die bisher besprochenen Ergebnisse sind mit Proben erzielt worden, die aus den dicken Blechen (Druckmaterial) hergestellt worden waren. Diese rechteckigen Proben hatten einen Querschnitt von 2 bzw. 3.5 mm x 3.5 mm und eine Länge von ca. 28.5 mm.
Es wurde auch versucht, elastische Konstanten mit Proben zu ermitteln, die aus dem 1mm-dünnen Blech (Zugmaterial) hergestellt waren. Diese hatten einen Querschnitt von 1 mm x 2.5 mm und eine Länge von 50 mm.

Die Ermittlung der Resonanzfrequenzen erwies sich mit dieser Geometrie schwieriger. Im Bild 5.3 ist für PtRh10 und Pt-1Z ein Vergleich zwischen dem dünnen und dicken Blech durchgeführt.

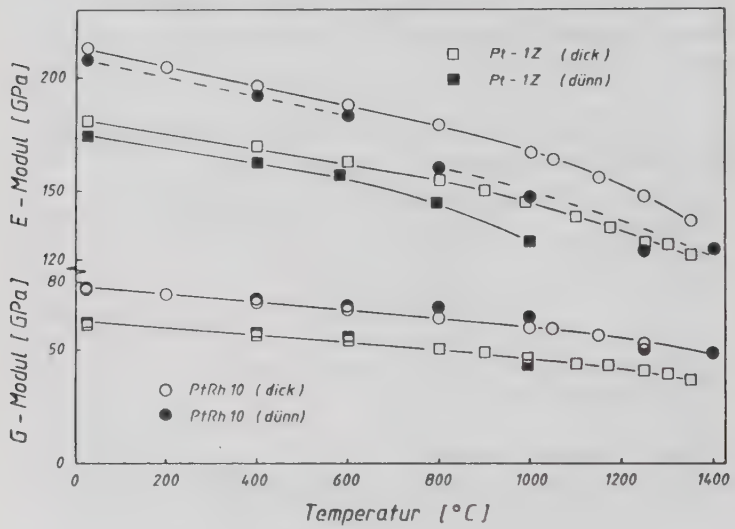


Bild 5.3: Elastizitätsmodul als Funktion der Temperatur
Vergleich zwischen dünnem und dickem Blech

Die vollen Symbole stammen vom Zugmaterial, die leeren vom Druckmaterial.

Für Pt-1Z sind bis 600 °C annähernd parallele Verläufe zu erkennen. Die Bestimmung der elastischen Konstanten am dünnen Material erwies sich oberhalb 600 °C als äußerst problematisch, da die Resonanzfrequenzen kaum mehr nachzuweisen waren. Der stärkere Abfall der E-Modulwerte über 600 °C an Pt-1Z könnte durch diesen Sachverhalt vorgetäuscht werden. Über 1000 °C waren keine Resonanzfrequenzen mehr nachzuweisen. Der Unterschied in der absoluten Lage resultiert wieder aus einer unterschiedlichen Querkontraktionszahl.

Bei PtRh10 /73/ scheint zwischen 600 °C und 800 °C ein Sprung in der Kurve aufzutreten. Es könnte sein, daß ab 800 °C falsche Resonanzfrequenzzuordnungen vorgenommen worden sind.
Im Bild 5.4 ist ein Vergleich mit Ergebnissen von Köster /72/ und Farraro und McLellan /74/ an Reinplatin durchgeführt.

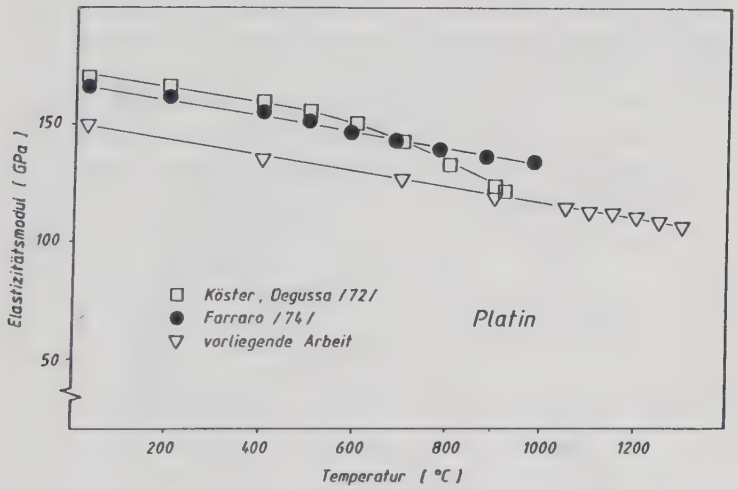


Bild 5.4: Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmodul von Pt

Es fällt auf, daß der von Köster /72/ ermittelte Verlauf schon ab 500 °C einen starken Abfall für den Elastizitätsmodul zeigt. Farraro /74/ hingegen mißt bis 980 °C einen linearen Abfall. Dies ist auch der Befund dieser Arbeit. Die Ursache für diese Diskrepanz konnte nicht gefunden werden.

Konsequenzen für die weiteren Auswertungen:

- Da die Temperaturabhängigkeit innerhalb der Werkstoffgruppen mit Pt-Matrix einerseits oder mit PtRh10-Matrix annähernd als identisch angesehen werden kann, können die am Druckmaterial gewonnenen Elastizitätsmodulwerte für temperaturkompensierte Auftragungen mit Zugversuchsergebnissen herangezogen werden. Der gemessene Einfluß der Anisotropie wirkt sich nur auf die absoluten Werte aus. (s. Abschn. 5.4.)
- Selbst für die Berechnung der Orowanspannung erscheint dies unproblematisch. Ein Vergleich der Schubmodule bis zu der Temperatur von 600 ^{o}C, die noch eine zuverlässige Bestimmung von elastischen Konstanten am dünnen Blech zuläßt, zeigt, daß die Differenz zwischen dünnem und dickem Blech lediglich ca. 2 Prozent beträgt. Dies erlaubt eine Abschätzung der Orowanspannung für Zugversuchergebnisse mit Schubmodulwerten, die am Druckmaterial ermittelt wurden. (s. Abschn. 5.3)

5.3. Raumtemperaturfestigkeit

5.3.1 Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

In Bild 5.5 ist exemplarisch für jeden Werkstoff eine wahre Spannungs-wahre-Dehnungs-Kurve aus CERT-Zugversuchen bei Raumtemperatur eingetragen. Entsprechende $\sigma - \varepsilon$ -Kurven aus CERT-Druckversuchen finden sich bei Reuter /23/.

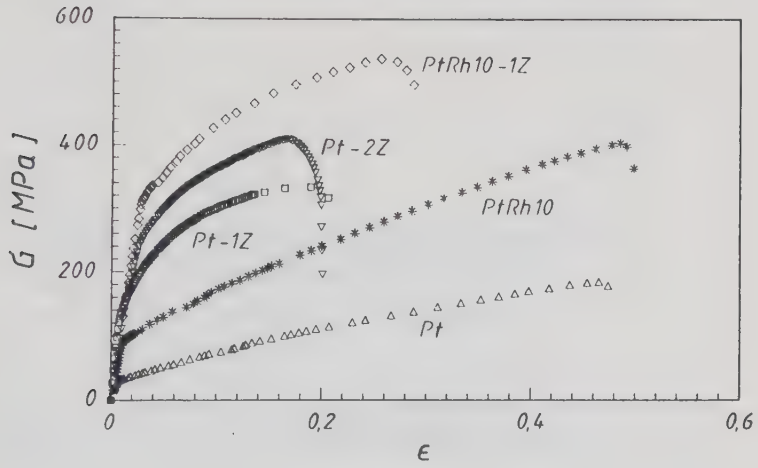


Bild 5.5: Zug-Spannungs-Dehnungs-Kurven für 5 Pt- Werkstoffe bei Raumtemperatur, $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ s^{-1}$

Hierbei sollte zunächst die $R_{p0.2}$- Streckgrenze ermittelt werden, um damit den Härtungsbeitrag der Oxidteilchen bestimmen zu können. Um den Beitrag einer Korngrenzenhärtung zu eliminieren, müßten die hier ermittelten $R_{p0.2}$- Werte in Einkristallwerte überführt werden. Dies könnte mit einer Hall-Petch-Auftragung /75/, /76/ geschehen. Wie in Bild 5.6 /23/ gezeigt wird, ist dies im vorliegenden Fall nur für PtRh10 möglich.

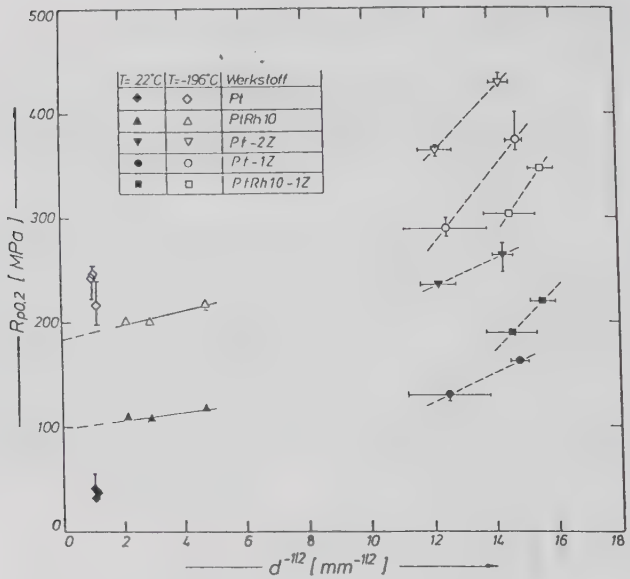


Bild 5.6: Korngrößenabhängigkeit der $R_{p0.2}$- Streckgrenze am Druckmaterial bei Raumtemperatur und T = -196 °C, aus /23/

Beim Reinplatin ist aufgrund des groben Kornes eine Variation der Korngröße durch eine Wärmebehandlung zu gering. Deswegen kann keine Gerade, mit der die Extrapolation auf die Ordinate durchgeführt werden kann, bestimmt werden.

Bei den teilchenhaltigen Werkstoffen würde eine Extrapolation auf die Ordinate in dieser Auftragung zu physikalisch sinnlosen Werten führen, da dies für den Einkristall negative Festigkeitswerte bedeuten würde. Eine Erklärung wurde mit einer Porenbildung bei der Glühbehandlung, wie sie auch gefunden werden konnte, gegeben. Dadurch wären die ermittelten $R_{p0.2}$- Werte für die langzeitgeglühten Proben zu gering. Wie jedoch weiter unten näher ausgeführt wird, kann es eben-

falls dadurch zur Messung eines kleineren R_{p02}-Wertes kommen, da während der Warmauslagerung sich eine vorhandene Versetzungsstruktur erholen könnte.

Um nun jedoch unterschiedliche Beiträge einer Korngrenzenhärtung eliminieren zu können, wurden die $R_{p0.2}$-Werte auf die Korngröße des Pt-1Z von 69 µm mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung (5.1) umgerechnet.

$$(5.1) \quad R_{p0.2}\,(69\ \mu m) = R_{p0.2}(gem) + k_y\ (d(69\ \mu m)^{-1/2} - (d(exp)^{-1/2})$$

Hierin bedeuten:

$R_{p0.2}\,(69\,\mu m)$: auf die Korngröße von 69 µm bezogene Streckgrenze

$R_{p0.2}\,(\,gem\,)$: experimentell ermittelte Streckgrenze

$K_y = 3.8\ Nmm^{-3/2}$: Steigung des Hall-Petch- Geraden für PtRh10

d(69 µm) : Bezugs-Korngröße von 69 µm

d(exp) : exp. bestimmte Korngröße (s. 3.3.1 u. 3.3.2)

Hierdurch wird erreicht, daß der Korngrenzenbeitrag zwar nicht eliminiert, jedoch für jeden Werkstoff gleich ist. Für die Umrechnungen wurde das k_y verwendet, das für PtRh10 bestimmt wurde.
Da sich auf die Korngröße des Pt-1Z bezogen wird und weiterhin die Korngröße des PtRh10-1Z annähernd gleich groß ist, könnte dadurch nur ein Fehler für das Reinplatin und das Pt-2Z entstehen.
In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Zeile die experimentellen und in der zweiten Zeile die umgerechneten Werte eingetragen.

	Pt	PtRh10	Pt-1Z	Pt-2Z	PtRh10-1Z
	+3.3	+2.0	+8.8	+35.1	+4.7
$R_{p0.2}$(exp) <MPa>	25.6	92.3	127.6	224.1	308.0
1 h geglüht	-5.0	-2.0	-4.5	-34.6	-3.8
$R_{p0.2}$(69 µm) <MPa>	30.1	96.9	127.6	213.0	307.0 (194.4)
$R_{p0.2}$(exp) <MPa> Anlieferungszustand (Einzelmessungen)	-	-	406	577	465

Tabelle 5.3 $R_{p0.2}$ - Werte bei Raumtemperatur

Auffallend ist hierbei der hohe Streckgrenzenwert für das PtRh10-1Z von 307.0 MPa. So liefert der Vergleich zwischen Pt und PtRh10 für das Rhodium einen Streckgrenzenbeitrag von 66.8 MPa, wohingegen der gleiche Gewichtsprozentanteil Rhodium in Anwesenheit von 0.6 Volumenprozent Zirkonoxid zu einer Streckgrenzenerhöhung von 179.4 MPa führt, wie der Vergleich zwischen Pt-1Z und PtRh10-1Z zeigt.
Weiterhin beträgt die Streckgrenzenerhöhung aufgrund oxidischer Dispersoide zwischen Pt und Pt-1Z 95.5 MPa, wohingegen eine ähnliche Teilchenstruktur beim Vergleich PtRh10 und PtRh10-1Z zu doppelter Festigkeitssteigerung von 210.1 MPa führt.
Eine Erklärung kann durch die vorhandene Versetzungsstruktur in den teilchenhaltigen Legierungen gegeben werden, da diese ebenfalls einen Beitrag zur Streckgrenze liefert. So wird von verschiedenen Autoren (/77/ bis /78/) gefunden, daß Glühungen bis nahezu dem Schmelzpunkt bei dispersionsverfestigten Werkstoffen zu keiner Rekristallisation führen und die Versetzungsstruktur, die durch Kaltverformung eingebracht wurde, noch vorhanden ist. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden CERT - Zugversuche an Proben im Anlieferungszustand durchgeführt, die nicht wie sonst üblich wärmebehandelt (siehe Abschn. 2.3) waren.

Die Ergebnisse für die Streckgrenze sind in Tabelle 5.3 mit aufgenommen.

Es zeigt sich, daß scheinbar in den teilchenhaltigen Werkstoffen mit Platinmatrix eine Erholung der Versetzungsstruktur schneller stattfindet als in einer rhodiumhaltigen Matrix. So beträgt die relative Streckgrenzenerniedrigung nach der einstündigen Wärmebehandlung bei den Werkstoffen mit Platinmatrix ca. 65 Prozent (≙ 320 - 350 MPa) wohingegen bei PtRh10-1Z nur eine Erniedrigung von 33.8 Prozent (≙ 157 MPa) zu verzeichnen ist, wie auch die Bilder 5.7 und 5.8, die die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Pt-1Z bzw. PtRh10-1Z im Anlieferungszustand und nach der einstündigen Wärmebehandlung im Vergleich zeigen.

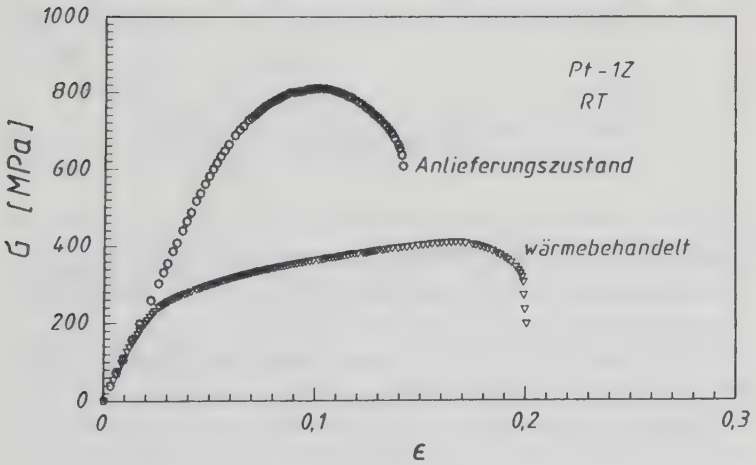


Bild 5.7: CERT - Zugversuch bei Raumtemperatur an Pt-1Z im Anlieferungszustand und nach einstündiger Wärmebehandlung

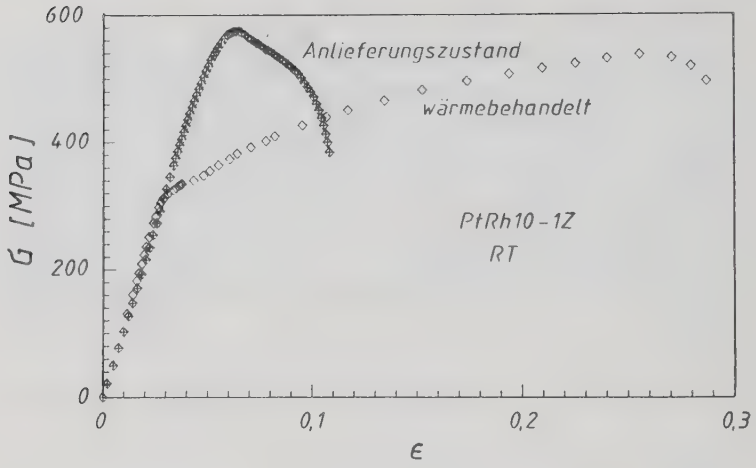


Bild 5.8: CERT - Zugversuch bei Raumtemperatur an PtRh10-1Z im Anlieferungszustand und nach einstündiger Wärmebehandlung

Ein weiterer Hinweis, daß durch die Glühbehandlung eine Erholung der Versetzungsstruktur stattfindet, kann aus Bild 5.6 der Hall-Petch-Auftragung gewonnen werden. Wie oben erwähnt, wird hier für die teilchenhaltigen Werkstoffe für die langzeitgeglühten Proben ein zu kleiner Wert für $R_{P0.2}$ gefunden als aufgrund einer Kornvergröberung erwartet werden könnte.

Aufgrund der soeben beschriebenen Verhältnisse wird der Streckgrenzenwert für PtRh10-1Z bezüglich der Versetzungsstruktur korrigiert. Es wird hierbei angenommen, daß ein Zulegieren von 10 Gewichtprozent Rhodium zu Pt-1Z den gleichen Beitrag zur Streckgrenze liefert wie zwischen Pt und PtRh10. Dadurch wird die Versetzungsstruktur des

PtRh10-1Z derjenigen des Pt-1Z angepaßt. So ergibt die Addition des Mischkristallbeitrages, der sich aus dem Vergleich zwischen Pt und PtRh10 ergibt, zum Streckgrenzwert des Pt1-Z einen Streckgrenzwert für PtRh10-1Z von 194.4 MPa. Eine Einbeziehung dieses korrigierten Wertes liefert nun den Beitrag der Oxidpartikel zur Streckgrenze zwischen Pt und Pt-1Z bzw. zwischen PtRh10 und PtRh10-1Z, der 97.0 bzw. 97.5 MPa beträgt. Damit könnte durch eine lineare Addition von Mischkristallhärtung und Dispersionshärtung die Gesamtfestigkeit von PtRh10-1Z erhalten werden.

Bei den Ergebnissen aus Druckversuchen /23/ fällt auf, daß der Streckengrenzwert für PtRh10-1ZD bei Raumtemperatur nicht so extrem hoch ist wie im Fall des Zugversuches. Da dies - wie aus Tabelle 4.11 ersichtlich ist - nicht allein auf die Teilchenstruktur zurückzuführen ist, wäre eine Erklärung hierfür, daß das Druckmaterial bei der Blechherstellung einem kleineren Verformungsgrad beim Kaltwalzen unterzogen war und damit eine geringere Versetzungsdichte eingebracht wurde. Ein Hinweis dafür wäre schon die dickere Blechstärke bei dem Druckmaterial.

5.3.2 Versetzungstheoretische Interpretation der RT-Streckgrenze

Zur Bestimmung für die Überlagerung von Härtungsbeiträgen in Legierungen bei tiefen Temperaturen wurde von Büttner und Nembach /84/ und Reppich et al. /108/ folgender Ansatz aufgestellt:

$$(5.2) \qquad \tau_{ges}^{\alpha} = \tau_{m}^{\alpha} + \tau_{p}^{\alpha}$$

Hierin bedeuten τ_{ges} die Gesamtfestigkeit, τ_m der Festigkeitsbeitrag der Matrix und τ_p den Beitrag, der durch die Partikel erzielt wird. α ist der Überlagerungsexponent. Liegen zwei Hindernisklassen stark unterschiedlicher Stärke vor, wobei die Konzentration der starken Hindernisse gegenüber den schwachen Hindernissen gering ist, addieren sich die Einzelbeträge linear zur Gesamtfestigkeit. In diesem Fall wird $\alpha = 1$ erwartet /79/. Dies wurde bei dispersionsverfestigten Werkstoffen, in denen die Härtung durch inkohärente, nicht-

schneidbare Partikel erfolgt /80/ - /82/, experimentell tatsächlich gefunden.
Für ausscheidungsgehärtete Legierungen mit kleinen kohärenten schneidbaren Teilchen wird hingegen ein α zwischen 1.2 /83/ und 1.3 /84 / gefunden.
Für die hier vorliegenden Werkstoffkombinationen Pt-D - Pt-1ZD, Pt-D Pt2ZD und PtRh10-D - PtRh10-1ZD wurde der Überlagerungsexponent von Reuter /23/ bestimmt.

Die Bestimmung von α erfolgt dadurch, daß bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen - 196 °C und 100 °C die Streckgrenze gemessen wird. Ausgehend von der Annahme, daß in Gleichung 5.2 der Teilchenbetrag τ_p für diesen Temperaturbereich temperaturunabhängig, d. h. konstant ist, kann durch eine Bestimmung der temperaturabhängigen Werte für τ_{ges} und τ_m bei mehreren Temperaturen der Überlagerungsexponent bestimmt werden. Näheres zur Auswertemethodik kann der Literatur, z. B. /23/ entnommen werden.
Die Elimination unterschiedlicher Korngrenzenbeiträge, wurde von Reuter /23/ derart vorgenommen, daß die Streckgrenzenwerte der grobkörnigen teilchenfreien Werkstoffe auf die Korngröße der teilchenhaltigen Werkstoffe umgerechnet wurde. Für diese Rechnungen wurde auch hier stets der Wert für den Korngrenzenwiderstand k_y der an PtRh10 bestimmt wurde, verwendet. Eine Außerachtlassung des Korngrenzenbeitrages führt zu Werten von $\alpha = 1.3$.
Die Diskrepanz, daß entgegen den theoretisch erwarteten Werten um $\alpha = 1$ größere Werte bestimmt werden, kann darin begründet sein, daß die teilchenhaltigen Werkstoffe einen zur Zeit nicht abschätzbaren Härtungsbeitrag durch Versetzungen aufweisen.

Im Bereich niedriger Temperatur sollte der Spannungsbeitrag der Teilchen zur Fließgrenze in dispersionsgehärteten Werkstoffen allein durch den Orowan - Prozeß bestimmt sein. Deswegen wurde aus den mikroskopischen Daten für jeden Werkstoff die Orowanspannung für Schraubenversetzungen τ_S und gemischte Versetzungen τ_M berechnet und mit den Werten aus den Streckgrenzenerhöhungen verglichen.

Für die Berechnung der Orowanspannung τ_{OR} für die Schraubenversetzung im isotropen Material gilt nach Bacon, Kocks und Scattergood /85/:

$$(5.3) \quad \tau_{OR} = \left[\frac{\ln (2\bar{d}/b)}{\ln (l_{OR}/b)} \right]^{1/2} \times \frac{Gb}{L_p} \times \frac{\ln (2\bar{d}/b)}{2\pi (1-\nu)}$$

Hierin bedeuten:

(5.4) mit $L_p = d (0.724 f^{-1/2} - 0.816)$

L_p : mittlerer planarer Abstand zwischen Teilchen mit Durchmesser d und Volumenbruchteil f

b : Burgers - Vektor

d : harmonisches Mittel von d und $l_{OR} = 1/((1/d) + (1/l_{OR}))$

G : Schubmodul

ν : Poisson - Zahl, es wurde stets 0.33 gewählt

Der Friedel-Abstand l_{OR} errechnet sich iterativ mit nachfolgender Formel /85/, wobei als Startwert $l_{OR} = L_p$ gewählt wird.

$$(5.5) \quad l_{OR} = L_p \times \left[\frac{\ln (l_{OR}/b)}{\ln (2\bar{d}/b)} \right]^{1/2}$$

Die Ergebnisse für Schraubenversetzungen und gemischte Versetzungen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Einerseits wurden die Orowanspannungen berechnet, die sich ergeben, wenn nur der kleine Volumenbruchteil, der allein aus der Transelektronenmikroskopie gewonnen wurde, berücksichtigt wird (linke Spalten). Andererseits wurde der Volumenbruchteil eingesetzt, der aus Herstellerangaben berechnet wird und der sich auch annähernd aus der Addition der Auswertungen von Trans- und Rasterelektronenmikroskopie ergibt (rechte Spalten). Für den mittleren Teilchendurchmesser d wurde stets der Wert verwendet, der sich aus TEM - Untersuchungen ergab. Weiterhin ist in der Tabelle der experimentell bestimmte Spannungsbeitrag der Teilchen zur 0.2%-Fließgrenze aufgenommen. Zu dessen Berechnung wurde die theoretisch erwartete lineare Addition, d. h. $\alpha = 1$ zugrundegelegt. Die Umrechnung von Normalspannungen in Schubspannungen erfolgte alternativ mit dem Taylor - Faktor von m = 0.33 (texturfreies, feinkörniges Material)bzw.mit dem Sachs - Faktor (Einfachgleitung in den Körnern) m = 0.42.

		Pt-1Z		Pt-2Z		PtRh10-1Z	
d (nm)		35		42		32	
f (%)		0.14	0.6	0.44	1.6	0.15	0.6
τ_s (MPa)		27.6	64.7	46.5	103.9	35.1	86.1
τ_M (MPa)		20.8	48.6	35.0	78.1	26.4	64.7
$\Delta\tau_{0.2}$ (MPa)	m = 0.33	32.2		60.4		32.2	
	m = 0.42	41.0		76.8		41.0	

Tabelle 5.4 Theoretische Orowanspannungen sowie experimentelle Streckgrenzenerhöhung bei Raumtemperatur, s. Text

Die Orowanspannungen, die sich mit dem Gesamtvolumenbruchteil ergeben, sind im Vergleich zu den experimentellen Werten aus der Streckgrenzenerhöhung viel zu groß.
Findet für die Bestimmung der Orowanspannung nur eine Berücksichtigung des Volumenbruchteils der TEM-Auswertung statt, so ergibt sich zwischen den aus mikroskopischen Daten bestimmten und experimentellen Werten eine bessere Übereinstimmung, jedoch mit der Tendenz, daß die berechneten Werte hier etwas zu klein ausfallen. Eine Erklärung dieser Sachverhalte kann durch eine nähere Betrachtung der Orowanspannung gefunden werden.

Die Berechnung der Orowanspannung nach Gleichung 5.3 setzt voraus, daß runde Partikel einheitlicher Größe in statistischer Verteilung vorliegen /86/. In diesem Fall ist der Volumenbruchteil nach Gleichung (5.4) in einfacher geometrischer Weise mit dem mittleren Abstand zwischen den Teilchen verknüpft, der für die Festigkeit maßgeblich ist.
Bei den Edelmetallegierungen ist eine breite Teilchendurchmesserverteilung vorhanden. Darüberhinaus werden einzelne Partikel mit sehr großem Durchmesser gefunden. Diese Partikel tragen zwar erheblich zum Volumenbruchteil bei, wohingegen ihr Einfluß auf den mittleren Teilchendurchmesser nahezu vernachlässigbar ist.
Unter Anwendung obiger Formel führt dies dazu, daß ein großes Teilchen als sehr viele kleine Teilchen des mittleren Durchmessers gewertet wird. Dadurch wird die Teilchendichte scheinbar erhöht, d. h. der Teilchenabstand stark verkleinert. Dies führt zu höheren Werten für die Orowanspannung.

Tatsächlich aber wird der Teilchenabstand durch die Anwesenheit eines großen Teilchens nicht in diesem Maße verkleinert. Dadurch kann verständlich werden, daß im obigen Fall für den Gesamtvolumenbruchteil zu große Orowanspannungen resultieren. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß solch ein Effekt auch in umgekehrter Weise vorliegt. Teilchen mit einem kleineren Durchmesser als der Mittelwert werden als eine geringere Anzahl von Partikeln mit dem mittleren Durchmesser behandelt. Dadurch kompensieren sich in gewissem Umfang die soeben

diskutierten Effekte bezüglich der Teilchendichte. Im vorliegenden Fall scheint jedoch eine Überbewertung der großen Teilchen auf den Festigkeitsbeitrag vorzuliegen.

5.4 Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze und der maximalen Fließspannung

In Bild 5.9 wird die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze aller hier untersuchten Werkstoffe zwischen - 196 °C und 1400 °C gezeigt. Die Verformungsgeschwindigkeit betrug dabei stets ca. $10^{-4}s^{-1}$.

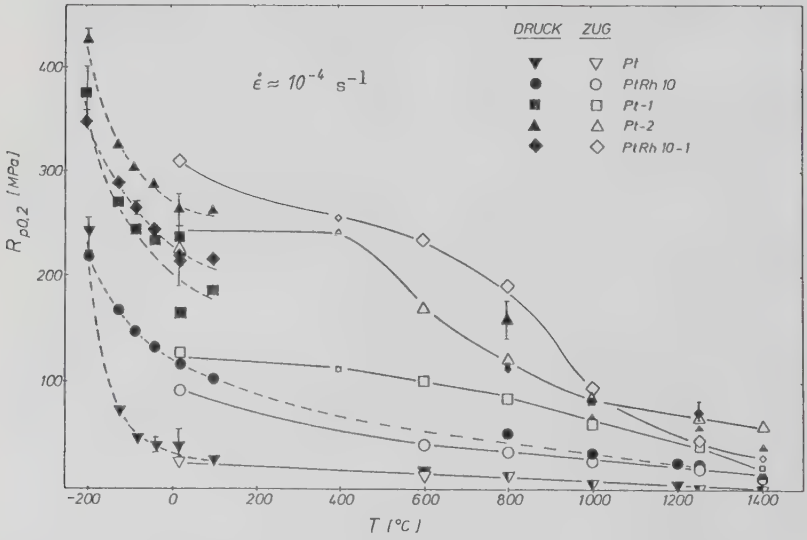


Bild 5.9: Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze, $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}$ s^{-1}

Die vollen Symbole sind Meßergebnisse aus Druckversuchen, die leeren Symbole sind aus Zugversuchen ermittelt. Die Druckversuche zwischen -196 °C und 100 °C wurden von Reuter /23/, die Zugversuche zwischen 600 °C und 1000 °C von Bencker /50/ durchgeführt. Weiterhin wurden

einzelne Meßwerte in Studienarbeiten (/87/ - /90/ u. /26/) bestimmt. Bei den hier vorliegenden Meßpunkten handelt es sich weitgehend um Mittelwerte, die aus zwei oder drei Einzelwerten gebildet wurden. Falls kein Streubalken angegeben ist, ist dieser in der Symbolgröße enthalten. Basiert der Meßpunkt nur auf einer Einzelmessung, so ist die Symbolgröße kleiner gewählt. Ist ein Symbol halb ausgefüllt, so liefern Druck- und Zugergebnis zumindest annähernd das gleiche Ergebnis.

Ein Vergleich der Streckgrenzenwerte bei Raumtemperatur zwischen Zug- und Druckergebnissen zeigt, daß die Werte aus Druckversuchen meistens oberhalb derjenigen aus Zugversuchen liegen. Eine Ausnahme hierbei stellt die rhodiumhaltige Legierung PtRh10-1Z dar. Um einen möglichen Einfluß unterschiedlicher Teilchenparameter (s. Tab. 4.11) zu erfassen, wurde für das Druckmaterial die theoretische Orowanspannung (für Schraubenversetzungen) mit TEM-Teilchenparameter nach Gleichung (5.3) berechnet und mit den theoretischen Werten für Zugmaterial verglichen (s. Tab. 5.5)

Werkstoff	τ_{OR} (MPa)
Pt-1Z	27.6
Pt-1ZD	21.8
Pt-2Z	45.8
Pt-2ZD	46.7
PtRh10-1Z	38.4
PtRh10-1ZD	32.9

Tabelle 5.5 Theoretische Orowanspannungen (für Schraubenversetzungen) aus experimentell bestimmten mikroskopischen Daten bei Raumtemperatur nach Gleichung (5.3); Vergleich Zug- und Druckmaterial

In Tab. 5.5 wird ersichtlich, daß aufgrund der Orowanspannungen, d. h. der Teilchenhärtungsbeiträge, sich keine großen Diskrepanzen zwischen Druck- und Zugversuchen ergeben dürfen. Im Fall des Pt-2Z zeigen dies auch die mechanischen Messungen. Bei den anderen beiden teilchenhaltigen Werkstoffen ist daher die gemessene große Diskrepanz nicht aus den Teilchengefügen erklärbar.

Beim PtRh10-1Z wird hierfür - wie in 5.3.1 besprochen - eine hohe Versetzungsdichte im Zugmaterial verantwortlich gemacht.

Da von Bencker /50/ eine statistische Unsicherheit in der Bestimmung der Teilchenparameter im Fall des Pt-1ZD attestiert wird, die darin besteht, daß bevorzugt ein Gebiet mit kleinen Teilchen ausgewertet wurde, kann der hier vorliegende Unterschied durchaus in den Teilchenparametern zu suchen sein.

Die höheren Streckgrenzenwerte im Fall der teilchenfreien Werkstoffe für die Druckversuche werden verständlich, wenn die Spannungs-Dehnungs-Kurven für Zug- und Druckversuche in Kap. 5.5.1 diskutiert werden. Es wird ersichtlich werden, daß das Verformungsverhalten des Zugmaterials sich dem eines Einkristalles annähert, wohingegen im Druckversuch ein polykristallines Verformungsverhalten vorliegt.

Ein Vergleich zwischen Zug- und Druckversuchsergebnissen bei 1250 ^{o}C wird in den Kapiteln 5.5.2 und 5.5.3 durchgeführt.

Um die triviale Temperaturabhängigkeit durch die elastischen Konstanten zu eliminieren, wurde in Bild 5.10 eine elastizitätsmodulnormierte Auftragung der Streckgrenze über die Temperatur vorgenommen. In diese Darstellung wurden nur noch Zugversuchsergebnisse aufgenommen.

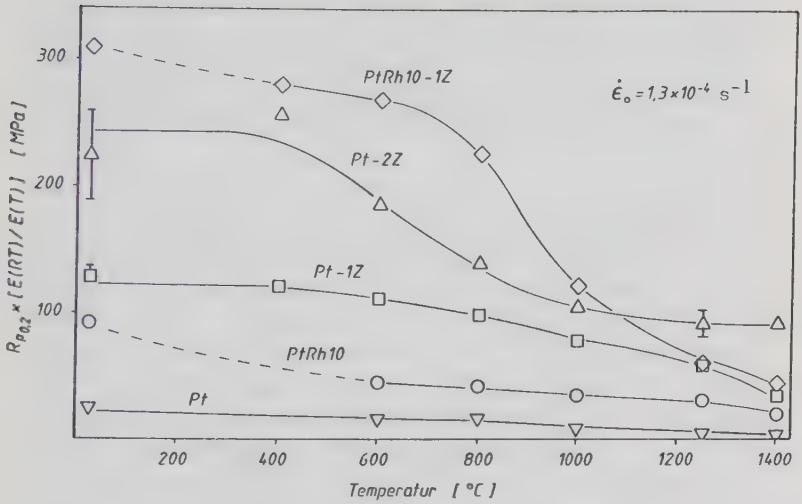


Bild 5.10: Elastizitätsmodulnormierte Auftragung der Streckgrenze aus Zugversuchsergebnissen über der Temperatur

Hieraus wird ersichtlich, daß es zwischen 600 °C und 1000 °C bei den teilchenhaltigen Werkstoffen zu einer verstärkten Abnahme der Streckgrenzenwerte kommt. Oberhalb 1100 °C kommt es zu einem Überschneiden der Kurven für Pt-2Z und PtRh10-1Z. Der starke Festigkeitsverlust beim PtRh10-1Z wird, wie in 5.3 diskutiert, einer Erholung der Versetzungsstruktur während der Aufheizphase zugeschrieben.

Da ferner die Festigkeitswerte des PtRh10-1Z ab 1250 °C nur geringfügig über den Werten des rhodiumfreien Pt-1Z liegen und diese Werkstoffe annähernd gleiche Teilchenparameter (s. Tab. 4.11) aufweisen, wäre anzunehmen, daß eine nennenswerte Mischkristallhärtung bei hohen Temperaturen nicht mehr wirksam ist. Da jedoch ein Vergleich zwischen Pt und PtRh10 zeigt, daß diese hier doch auftritt, liegt der Schluß nahe, daß bei hohen Temperaturen eine Abschätzung der Härtungsbeiträge durch eine lineare Addition nicht möglich ist.

Im nachfolgenden Bild 5.11 ist die Temperaturabhängigkeit der maximalen Fließspannung aufgetragen. Bis auf die Meßwerte der teilchenhaltigen Legierungen bei $T_{\ddot{u}} = 400^{\circ}$ C sind alle weiteren Meßpunkte Mittelwerte aus zwei bzw. drei Einzelwerten. Über die aus der Literatur (/1/, /4/) entnommenen Werte kann hierüber keine Aussage getroffen werden.

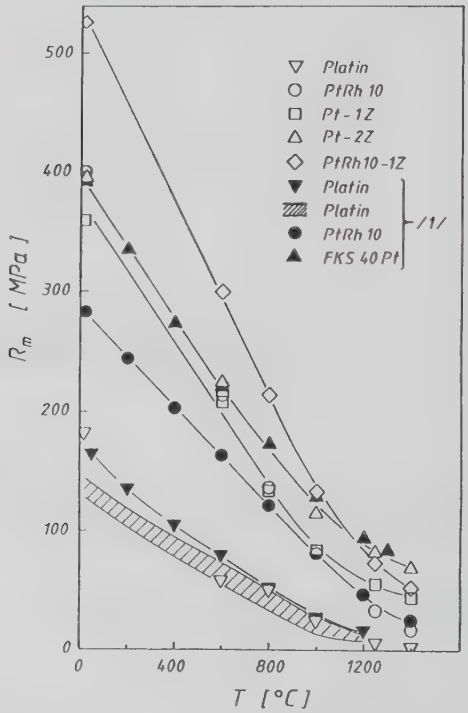


Bild 5.11: Temperaturabhängigkeit der maximalen Fließspannung für alle Edelmetallwerkstoffe; $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ s^{-1}$
(für Meßpunkte dieser Arbeit)

Ein Vergleich mit Ergebnissen von Aldinger /1/ (▼) zeigt, daß im Falle des Platins eine gute Übereinstimmung gefunden wird. Weiterhin wird dort für ein 99.99 % reines Platin ein Streuband angegeben. Durch eine kleine Lücke getrennt, liegt darüber für 99.5 % reines Pt ein weiteres Streuband. Dieses ist jedoch nicht in Bild 5.11 übernommen worden.

Unter Ausschluß eines möglichen Einflusses unterschiedlicher Korngrößen, könnte gefolgert werden, daß es sich im vorliegenden Fall um ein Platin handelt, dessen Reinheit zwischen 99.5 und 99.99 Prozent liegt. Bezüglich der Korngrößen werden jedoch in /1/ keine Angaben gemacht. Weiterhin wird eine Übereinstimmung zwischen dem Pt-2Z und dem Werkstoff FKS40Pt gefunden. Dies ist ein vergleichbarer Werkstoff, da es sich hierbei ebenfalls um einen mit Zirkondioxid dispersionsverfestigten Werkstoff handelt, der nominell 0.40 Gewichtsprozent, d. h. 1.6 Volumenprozent Zirkondioxid enthält.

Reinacher /4/, als auch Aldinger /1/ finden für PtRh10 maximale Fließspannungen, die unterhalb 800 ^{o}C deutlich niedriger als die hier erzielten Ergebnisse liegen. Aus Gefügebildern in /4/ kann entnommen werden, daß dort ähnliche Korngrößen wie am hier untersuchten Material vorliegen.

Eine Erklärung könnte durch die Probengeometrie gegeben werden. Da das PtRh10 während eines Zugversuches bei tiefen Temperaturen eine starke Verfestigung zeigt, könnte eine frühere Brucheinleitung an den in /4/ verwendeten 2mm dicken Drähten zu den niedrigeren maximalen Spannungswerten führen.

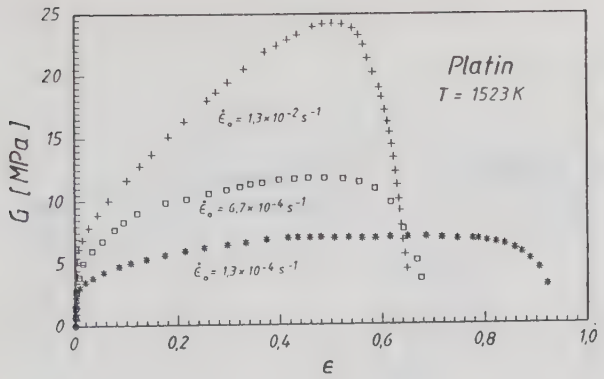
5.5 Warmfestigkeit und Kriechverhalten

5.5.1 Darstellung der Meßkurven

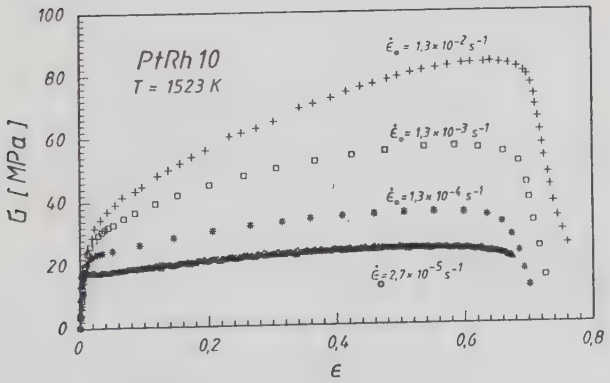
Zunächst sei vorangestellt, daß eine Korrektur an den Verformungskurven durchgeführt wurde, die diejenigen Beiträge zur Verformung berücksichtigt, die im Probenkopf zwischen der eigentlichen Versuchslänge und den Löchern, an denen die Probenverlängerung registriert wird (s. 2.2.1), stattfindet. Diese Korrektur wurde in Anlehnung an

DIN 50 118 durchgeführt und wird im Anhang beschrieben. Diese Korrektur kann nur bei bekanntem Spannungsexponent n durchgeführt werden. Alle folgenden Meßkurven beziehen sich auf die Versuchslänge von 12.5 mm, wohingegen in den danach erstellten Diagrammen solche Werte verwendet wurden, die sich unter Berücksichtigung der korrigierten Meßlänge, der sogenannten Bezugslänge, ergeben.

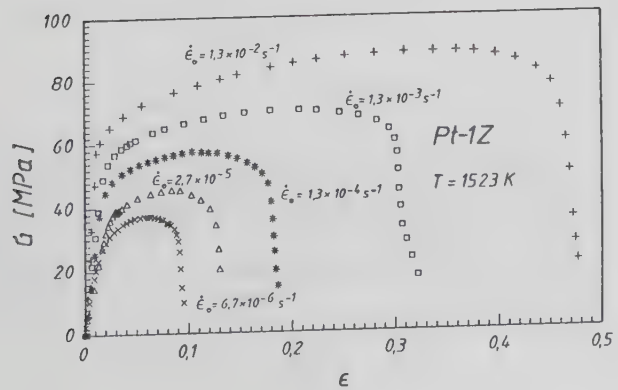
In den Bildern 5.12 a - e sind für die einzelnen Werkstoffe jeweils exemplarisch einige Spannungs-Dehnungs-Kurven für unterschiedliche Querhaupt-Geschwindigkeiten im CERT-Versuch dargestellt.
Dort wird die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ angegeben, die zu Beginn der Versuche vorliegt.
Bei den teilchenfreien Werkstoffen ist auffallend, daß Zugversuche gegenüber den Werten aus Druckversuchen einen niedrigeren Streckgrenzenwert aufweisen (s. Bild 5.13) und im Laufe der Verformung die Fließspannung bis zu hohen Dehnungswerten stets ansteigt. Scheinbar stellt sich keine stationäre Verformung ein. Auch die Meßlängenkorrektur führt nur dazu, daß der Spannungsanstieg, wie punktuelle Umrechnungen der Meßkurve zeigten, nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Weiterhin ist zu bemerken, daß dieser starke Anstieg nach der Streckgrenze auch bei tiefen Temperaturen vorliegt /50/, es sich also um keinen Hoch-Temperatureffekt handelt. Da bei diesen texturbehafteten Werkstoffen (siehe Abschnitt 5.2) zusätzlich ein grobes Korn vorliegt (siehe Abschnitt 3.3.1), könnte dieses Verformungsverhalten durch eine Änderung der wirksamen Gleitsysteme während der Verformung erklärt werden. Zunächst tragen nur die Körner zur Verformung bei, die in Bezug auf die Zugrichtung eine günstige Orientierung besitzen, d. h. einen niedrigen Taylor-Faktor aufweisen. In dem Maße wie die zunächst günstig orientierten Körner die Verformung tragen und verfestigen müssen mit zunehmender Dehnung nun weitere bzgl. der Orientierung ungünstigere Körner zur Verformung beitragen, d.h. der Taylor-Faktor nimmt zu. Einen weiteren Hinweis hierfür liefert ein Vergleich zwischen Zug- und Druckversuch. Wird für die Berechnung der Schubspannung beim Druckversuch ein Taylor-Faktor von 0.5 zugrundegelegt, so ergibt sich dann eine Übereinstimmung der Streckgrenzenwerte aus Zug- und Druckversuchen, wenn für den Zugversuch ein Taylor-Faktor von 0.42 angenommen wird.


Platin
T = 1523 K
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-2}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 6{,}7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
σ [MPa]
ε

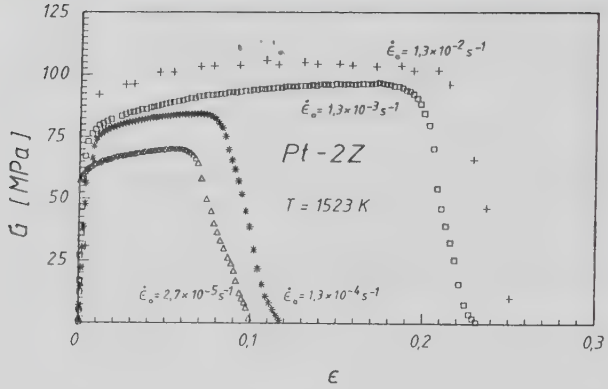
a)


PtRh 10
T = 1523 K
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-2}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-3}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 2{,}7 \times 10^{-5}\ s^{-1}$
σ [MPa]
ε

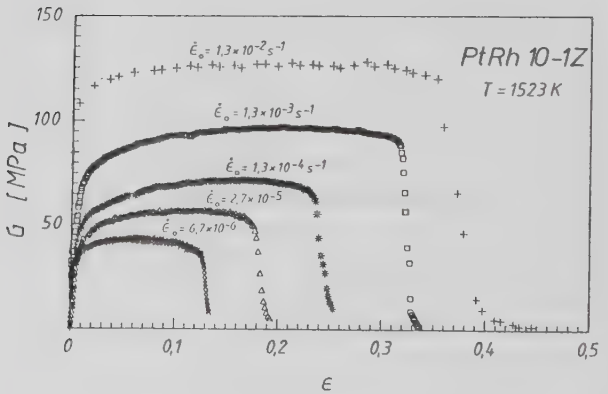
b)


Pt-1Z
T = 1523 K
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-2}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-3}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 2{,}7 \times 10^{-5}$
$\dot{\epsilon}_o = 1{,}3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon}_o = 6{,}7 \times 10^{-6}\ s^{-1}$
σ [MPa]
ε

c)



d)



e)

Bild 5.12: Spannungs-Dehnungs-Kurven für die Edelmetallwerkstoffe für unterschiedliche Verformungsgeschwindigkeiten im CERT-Versuch bei 1523 K
Punktweise mittels Datenspeicher aus kontinuierlicher Messung entnommen

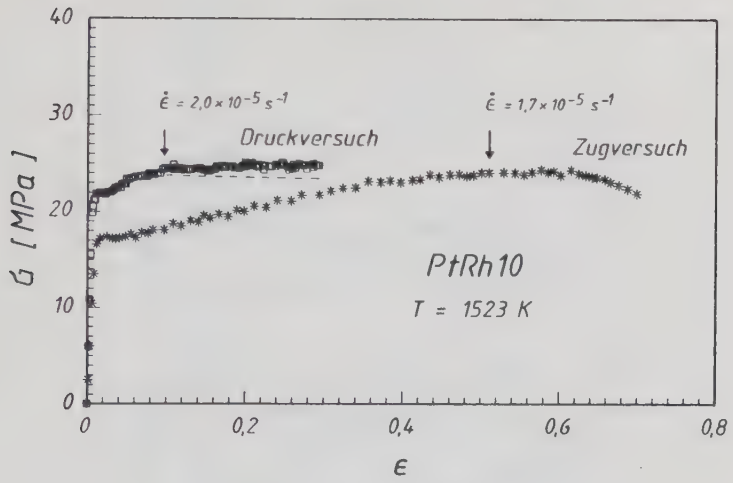
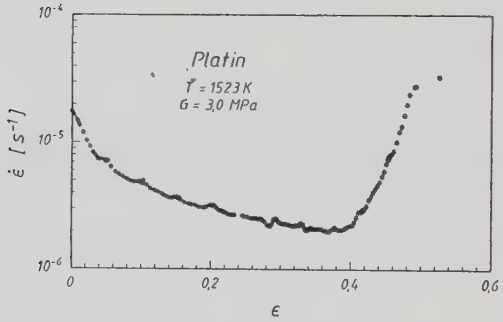


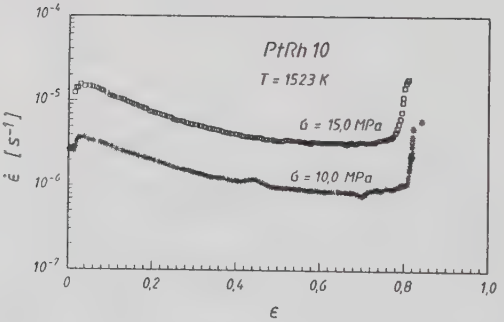
Bild 5.13: PtRh10, Vergleich zwischen Zug- und Druckversuch bei T = 1523 K

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven für die teilchenhaltigen Werkstoffe zeigen ein "normales" Verfestigungsverhalten.
Für den Bereich kleiner Verformungsgeschwindigkeiten wurden Kriechversuche mit konstanter wahrer Spannung durchgeführt. Für die einzelnen Werkstoffe werden im Bild 5.14 a - e exemplarisch Kriechkurven gezeigt.

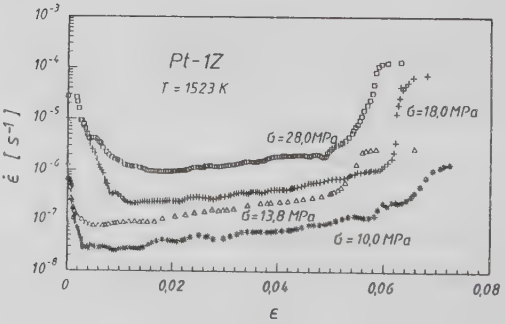
Bei den teilchenfreien Werkstoffen (Bild 5.14 a,b) wird bis zu hohen Dehnungen eine Abnahme der Kriechgeschwindigkeit beobachtet. Dies kann durch die Versuchsführung erklärt werden. Die Spannungskonstanz bei den Kriechversuchen wurde so realisiert, daß über die Dehnung unter Annahme einer Gleichmaßdehnung die Ist-Spannung berechnet wurde und über einer Schrittmotorsteuerung stets der Soll-Spannung angepaßt wurde (vgl. 2.4.4).


Platin
T = 1523 K
σ = 3,0 MPa
$\dot{\varepsilon}$ [s^{-1}]
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
0
0,2
0,4
0,6
ε

a)


PtRh 10
T = 1523 K
σ = 15,0 MPa
σ = 10,0 MPa
$\dot{\varepsilon}$ [s^{-1}]
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
ε

b)


Pt-1Z
T = 1523 K
σ = 28,0MPa
σ = 18,0 MPa
σ = 13,8 MPa
σ = 10,0 MPa
$\dot{\varepsilon}$ [s^{-1}]
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
0
0,02
0,04
0,06
0,08
ε

c)

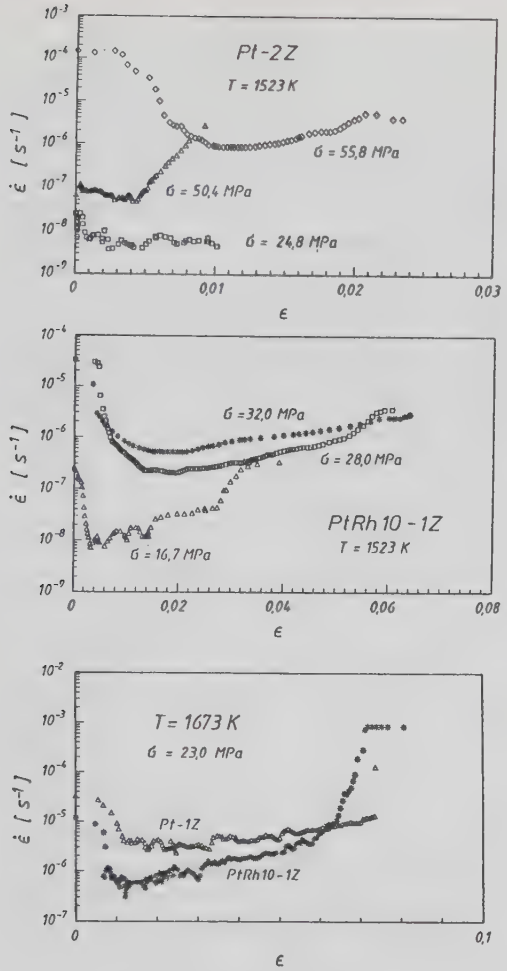


Bild 5.14 a - e) Zug-Kriechkurven bei T = 1523 K für die einzelnen Werkstoffe bei diversen Spannungen

f) Zug-Kriechkurven bei T = 1673 K für Pt-1Z und PtRh10-1Z

Die Kurven sind punktweise mittels Datenspeicher aus einer kontinuierlichen Messung entnommen.

Die Zugrundelegung der kürzeren Versuchslänge von 12.5 mm im Gegensatz zur längeren Bezugslänge führt dazu, daß während der Versuche eine größere Dehnung und damit eine kleinere Querschnittsfläche berechnet wurde, als tatsächlich vorlag. Da damit ebenfalls eine größere Spannung berechnet wird, führt die Anpassung an die vorgegebene Soll-Spannung dazu, daß es zu einer kontinuierlichen Spannungsabnahme im Kriechversuch kommt. Für die weiteren Auswertungen wurde die Spannung berechnet und entnommen, die im Minimum derVerformungsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Bezugslänge vorliegt. Es wird angenommen, daß es sich hierbei aufgrund der größeren Dehnungen um stationäre Werte handelt. Die Möglichkeit, daß schon eine Brucheinschnürung vorliegt, kann jedoch nicht definitiv ausgeschlossen werden.
Die teilchenhaltigen Legierungen (Bild 5.14 c - e) zeigen schon bei kleinen Dehnungen das Minimum der Kriechgeschwindigkeit. Anschließend nimmt $\dot{\varepsilon}$ kontinuierlich mit der Dehnung zu, um schließlich steil zum Bruch anzusteigen. Die Meßlängenkorrektur führt hier zu einem noch stärkeren Anstieg in der Kriechgeschwindigkeit. Die Zug-Kriechkurven bei T = 1673 K (Bild 5.14 f) zeigen ein analoges Aussehen wie diejenigen, die bei 1523 K aufgenommen worden sind.
Wie aus Bild 5.15 a und b an Pt-1Z ersichtlich, ist die Zunahme der Kriechgeschwindigkeit dehnungs- und nicht zeitabhängig.

Da das Teilchenwachstum zeitabhängig ist, kann hier die Zunahme der Kriechgeschwindigkeit nicht durch eine Vergröberung des Teilchengefüges erklärt werden. Dies entspricht auch der Erwartung, da oxidische Teilchen aufgrund einer sehr geringen Löslichkeit in der Matrix eine große thermodynamische Stabilität aufweisen. Gleichwohl wird von einem Teilchenwachstum an oxidgehärteten Werkstoffen (Ni-Al_2O_3, Cu-SiO_2) berichtet /91/. Hierbei findet bei hohen Temperaturen eine Zersetzung des Oxides mit nachfolgender Diffusion der Ionen statt. Aufgrund der kleinen Bruchdehnungen (siehe Bild 5.26), kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, daß sich nach dem Minimum in der Kriechgeschwindigkeit sofort der tertiäre Bereich anschließt. Für die weitere Auswertung wurde wieder die Spannung im Minimum der ebenfalls korrigierten Kriechgeschwindigkeit berechnet, die sich unter der Berücksichtigung der Bezugslänge ergibt.

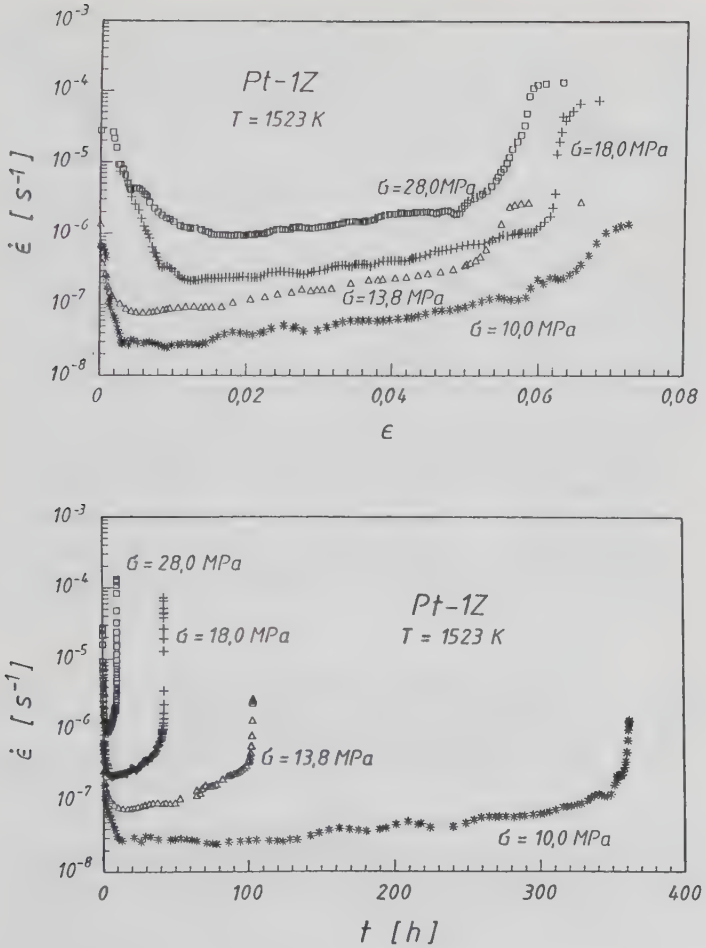


Bild 5.15: Kriechgeschwindigkeit für Pt-1Z bei diversen Spannungen als Funktion der

a) Dehnung

b) Zeit

Punktweise mittels Datenspeicher aus kontinuierlicher Messung entnommen.

Weiterhin wurden Druckversuche durchgeführt, um wie in 5.6 gezeigt wird, über die Monkman-Grant-Beziehung Zeitstandwerte zu gewinnen. Bild 5.16 zeigt exemplarisch für die teilchenfreien Werkstoffe an PtRh10 einige Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten bei 1523 K.

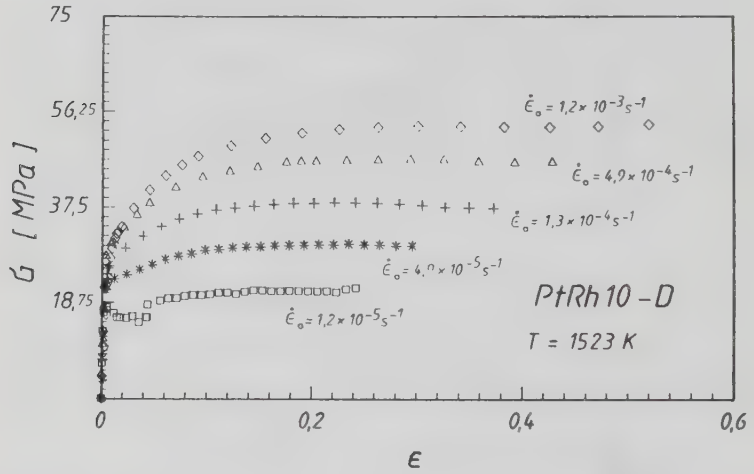


Bild 5.16: CERT- Druckversuche für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten an PtRh10 bei 1523 K
Punktweise entnommen aus kontinuierlichen Meßprotokollen

Im CERT-Druckversuch mit konstanter Querhauptgeschwindigkeit nimmt die wahre Verformungsgeschwindigkeit mit zunehmender Dehnung ab. Eine damit verbundene Korrektur der Spannungswerte führt dazu, daß für Platin nach Erreichen einer maximalen Spannung diese mit weiterer Dehnung konstant bleibt. Für PtRh10 hingegen fällt die Spannung wie in Bild 5.13 gestrichelt eingezeichnet ist, nach erfolgter Korrektur nach dem Maximum ab. Die Einbeziehung der Tatsache, daß an den Stirnflächen der Proben im Druckversuch zumeist eine Reibung auftritt, führt zu dem Befund, daß es offensichtlich an beiden Werkstoffen zu einer gefügebedingten Erweichung kommt.

Diese könnte im vorliegenden Fall durch eine dynamische Rekristallisation gegeben sein. Mecking und Gottstein /92/ bemerken , daß selbst bei hohen Temperaturen diese zu einem großen Teil durch die Stapelfehlerenergie kontrolliert wird. So findet eine dynamische Rekristallisation um so leichter statt, je kleiner die Stapelfehlerenergie ist. Da diese in den kfz- Metallen niedriger als in den krz- Metallen ist, wird eine dynamische Rekristallisation zumeist auch in den ersteren gefunden. Nicht jedoch bei Aluminium, das eine zu hohe Stapelfehlerenergie von 0.20 J/m^2 /93/ aufweist. Da Platin einen deutlich niedrigeren Wert von 0.095 J/m^2 /94/ besitzt, der zudem nur etwas größer als derjenige von Kupfer (0.06 J/m^2) /93/ ist, welches wegen seiner leichten dynamischen Rekristallisationsneigung bekannt ist, kann angenommen werden, daß im vorliegenden Fall eine dynamische Rekristallisation auftreten kann. Diese müßte dann jedoch auch bei den Zugversuchen auftreten. Dort hingegen wurde ein starker Anstieg in der Spannung gefunden. Es ist anzunehmen, daß dort der Effekt der dynamischen Rekristallisation durch den gegenläufigen Effekt der Änderung der Gleitsysteme während der Verformung überkompensiert wird (siehe S. 98).

Weiterhin ist zu erwarten, daß eine dynamische Rekristallisation aufgrund der Verformungsbedingungen beim Druckversuch bei einer kleineren Dehnung stattfindet. Hier kommt es innerhalb der Druckproben zu einem inhomogenen Verformungsverhalten, das darin besteht, daß in den Druckkegeln eine kleinere Verformung als in den "Deformationsbändern", in denen sich die Verformung konzentriert, stattfindet. Dadurch haben diese Bereiche eine größere Dehnung erfahren als der "Mittelwert" der Spannungs-Dehnungs-Kurven angibt. Aufgrund dieses größeren Verformungsgrades kann in diesen Bereichen früher eine dynamische Rekristallisation einsetzen.

In Bild 5.17 werden exemplarisch an Pt-2ZD für einen teilchenhaltigen Werkstoff Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Verformungsgeschwindigkeiten im CERT- Druckversuch gezeigt.

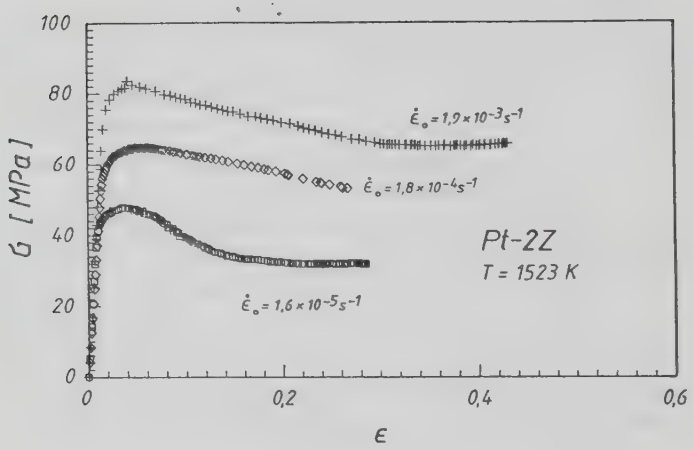


Bild 5.17: CERT- Druckversuche an Pt-2ZD bei 1523 K

Nach einem Maximalwert in der Spannung nimmt diese danach ab. Der Grund hierfür ist ein makroskopisches Abknicken der Proben, das nahezu immer deutlich ausgeprägt war. Dieser Effekt konnte durch ein Verringern der Probenlänge nicht beseitigt werden. Die Ursache ist möglicherweise in der inhomogenen Teilchenverteilung, die besonders beim Druckmaterial ausgeprägt war, zu suchen. So kann in Bereichen, die sich aufgrund einer kleineren Teilchendichte zunächst leichter verformen lassen, lokal ein Abknicken eingeleitet werden. Für die weiteren Auswertungen wurde stets der Maximalwert entnommen.

5.5.2 Temperaturabhängigkeit der stationären Verformung

Aus der Temperaturabhängigkeit der stationären Spannungswerte kann für eine konstante vorgegebene Verformungsgeschwindigkeit die Aktivierungsenergie für das Kriechen bestimmt werden. Dies ist im vorliegenden Fall auch für die teilchenhaltigen Werkstoffe möglich, da für diese über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ein konstantes Teilchengefüge vorausgesetzt werden kann.
Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird zunächst von dem Nortonschen Kriechgesetz (vgl. Gl. 5.9) ausgegangen.

$$(5.6) \qquad \dot{\varepsilon} = A\sigma^{-n} \exp (- Q_1/RT)$$

Hierin bedeuten $\dot{\varepsilon}$ die Verformungsgeschwindigkeit, σ die Spannung, T die Temperatur, Q_1 die Aktivierungsenergie, n der Spannungsexponent und A ein strukturabhängiger Vorfaktor. Hieraus ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Aktivierungsenergie

$$(5.7) \quad Q_1 = nR (d \ln\sigma / d (1/T))$$

Die hiermit aus Bild 5.18 ermittelten Werte sind in Tabelle 5.6 eingetragen.

Um im weiteren die wahre Aktivierungsenergie /104/ angeben zu können, müssen Korrekturen durchgeführt werden, die die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der elastischen Konstanten und der Spannung berücksichtigen /104/. Hiermit ergibt sich für die wahre Aktivierungsenergie Q_2.

$$(5.8) \quad Q_2 = Q_1 + nR (T^2/E) (dE/dT) + N_L V \sigma$$

Hierin ist E der E Elastizitätsmodul, N_L die Loschmidt-Zahl und V das Aktivierungsvolumen.
Dieses hat nach /95/ für Platin einen Wert von 280 b^3. Für PtRh10 wurde in 5.3.3 ein Wert von 152 b^3 bestimmt. Die Ergebnisse für Q_2 sowie für die Einzelbeiträge sind in Tabelle 5.6 eingetragen.

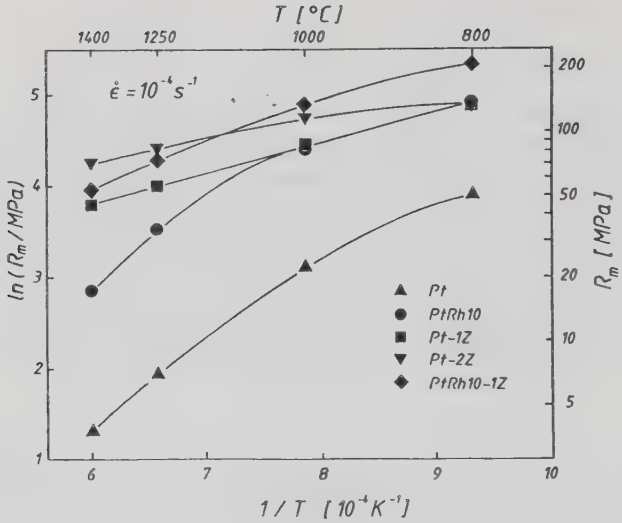


Bild 5.18: Temperaturabhängigkeit der stationären Spannung für $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ s^{-1}$

Werkstoff	n	Q_1 (kJ)	nR $(T^2/E)(dE/dT)$ (kJ)	$N_L V\sigma$ (kJ)	Q_2 (kJ)
Pt	4.3	390	- 27	25	388
PtRh10	4.9	417	- 37	65	445
Pt-1Z	7.1	193	- 73	201	341
Pt-2Z	18.1	329	-221	298	487
PtRh10-1Z	7.1	410	- 86	139	382

Tabelle 5.6 Aktivierungsenergiebestimmung
a) Q_1 aus der Steigung in Bild 5.18
b) Q_2, korrigierte Werte nach Gl. 5.8

Ein Vergleich der Werte von Q_2 mit den Aktivierungsenergien in Kap. 5.7, die sich aus der Anpassung der Meßpunkte für T = 1523 K und T = 1673 K in der Sherby-Dörn-Auftragung ergeben, zeigt, daß diese zum Teil sehr voneinander abweichen.

5.5.3 Spannungsabhängigkeit der stationären Verformung

In den Bildern 5.19 und 5.20 werden in doppeltlogarithmischer Auftragung die Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von der angelegten Spannung im Kriechversuch bzw. der stationären Fließspannung im CERT-Zugversuch bei T = 1523 K (Bild 5.19) bzw. T = 1673 K (Bild 5.20) gezeigt. Bei den CERT-Zugversuchen wird hierbei diejenige Verformungsgeschwindigkeit angegeben, die bei Erreichen der stationären Fließspannung vorliegt. Im folgenden stellt jeder eingetragene Meßpunkt eine Einzelmessung dar. Die leeren Symbole sind Meßpunkte aus CERT-Zugversuchen, wohingegen die vollen Symbole aus Kriechversuchen entnommen wurden.

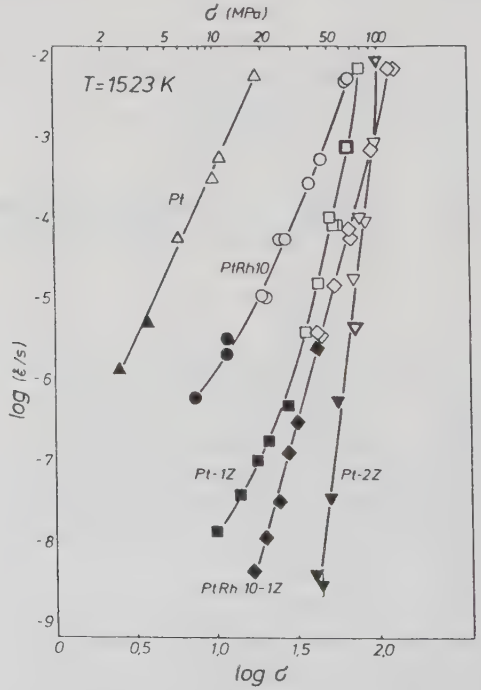


Bild 5.19: Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von der Spannung bei 1523 K
Leere Symbole: CERT-Zugversuche
Volle Symbole: Kriech-Zugversuche

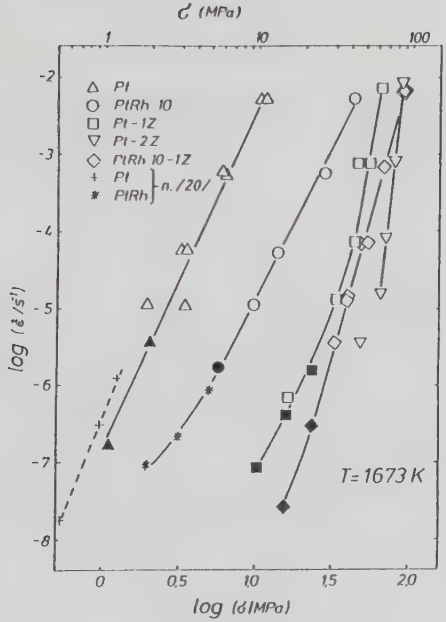


Bild 5.20: Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit für alle Edelmetallwerkstoffe bei 1673 K,
Leere Symbole: CERT-Zugversuch
Volle Symbole: Zug-Kriechversuch

Erwartungsgemäß liegt die Meßkurve für Pt-1Z bei höheren Spannungen als die des PtRh10, wobei diese wiederum bei höheren Spannungswerten als die des Platins liegt. Bei den höchsten Spannungswerten liegen die Kurven des Pt-2Z und des PtRh10-1Z. Hierbei zeigt sich, daß unterhalb einer Verformungsgeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1} das Pt-2Z gegenüber dem PtRh10-1Z höhere Spannungswerte liefert, wohingegen sich bei den hohen Verformungsgeschwindigkeiten die Verhältnisse umdrehen.

Ein Vergleich mit Ergebnissen von Selman und Bourne /20/ bei 1673 K (Bild 5.20) an Platin und PtRh10 ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Ein Vergleich der Korngrößen zeigt, daß diese annähernd übereinstimmen.

Aus den doppeltlogarithmischen Auftragungen der stationären Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ über der stationären Spannung σ kann gemäß dem Nortonschen Gesetz

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^{n} \qquad (5.9)$$

der Nortonsche Spannungsexponent $n = \Delta \ln\dot{\varepsilon} / \Delta \ln\sigma$ aus den Steigungen der Kurven in Bild 5.19 und 5.20 bestimmt werden. Für die Versuchstemperaturen von T = 1523 K bzw. T = 1673 K wird in den Tabellen 5.7 und 5.8 für alle Werkstoffe der Nortonsche Spannungsexponent n für Spannungsintervalle angegeben. Dieser ist beim Reinplatin bei beiden Versuchstemperaturen im gesamten untersuchten Spannungsgebiet konstant. Für PtRh10 sowie für die teilchenhaltigen Werkstoffe nimmt der Spannungsexponent mit größer werdender Spannung stetig zu, wobei sich jeweils bei den teilchenhaltigen Werkstoffen im Bereich der hohen Spannung das power-law-breakdown /95/ andeutet.

Blum und Reppich /95/ zeigten, daß die Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von Platin mit nachfolgender Gleichung beschrieben werden kann.

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^{n-1} \sinh\left(bA\sigma / 2kT \right) \qquad (5.10)$$

Für kleine Spannungen geht dieser Ansatz in ein Potenzgesetz mit dem Exponenten n über.
Für die temperaturkompensierte Spannungsabhängigkeit des Spannungsexponenten n ergibt sich aus (5.10) nachfolgende Beziehung /95/:

$$n = (n'-1) + (V\sigma / 2kT) \coth (V\sigma / 2kT) \qquad (5.11)$$

Werkstoff	Spannungsbereich (MPa)	n
Pt	2.6 - 18.2	4.25 ± 0.15
PtRh10	66.0	7.1
	20.0 - 45.7	4.4
	7.5 - 11.7	3.0
Pt-1Z	67.6	10.5
	43.7	8.2
	21.1	4.0
	14.1	3.4
Pt-2Z	95.5	20.7
	42.7 - 81.8	15.0
PtRh10-1Z	92.3	7.7
	42.7 - 69.2	7.2
	17.0 - 31.6	6.9

Tabelle 5.7 Spannungsexponenten der Werkstoffe bei 1523 K entnommen aus Bild 5.19

Werkstoff	Spannungsbereich (MPa)	n
Pt	1.6 - 13.8	4.1 ± 0.4
PtRh10	7.4 - 49.0	$4.0\ ^{3.8}_{4.1}$
Pt-1Z	52.5 - 66.8	10.5
	44.2	7.9
	10.5 - 27.5	3.8
Pt-2Z	80.4 - 87.1	18.6
	69.2	11.1
	47.3	8.6
PtRh10-1Z	72.4 - 95.5	7.7
	15.7 - 72.4	6.4

Tabelle 5.8 Spannungsexponenten der Werkstoffe bei 1673 K entnommen aus Bild 5.20

Im Bild 5.21 stellt die durchgezogene Linie die theoretisch erwartete Kurve dar, die von Blum und Reppich /95/ anhand von Meßergebnissen an Platin verifiziert werden konnte. Die einzelnen Meßpunkte hierzu wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen. Für n' wurde 4 eingesetzt. Dieser Wert liegt auch innerhalb der Streubreite der hier experimentell bestimmten n-Werte für kleine Spannungen bei T = 1523 K und T = 1673 K.
Die in Bild 5.21 eingetragene Streubreite für die Spannungsexponenten stellen die Standardabweichung der berechneten Steigungen in den Nortonschen Auftragungen dar. Für den Bereich hoher Spannung ergibt sich für das Aktivierungsvolumen ein Wert von 280 b^3 /95/.
Weiterhin sind in Bild 5.21 die Ergebnisse für PtRh10 eingetragen. Aufgrund des experimentellen Befundes für kleine Spannungen wurde für n ein Wert von 3 in Gleichung 5.11 eingesetzt. Anscheinend liegt hier nach Yavari und Langdon /99/ ein Typ-A-Verhalten vor. Diese finden bei Mischkristallen einen auf den den Wert 3 reduzierten Spannungsexponenten, der sich aufgrund des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges des "Mitschleppens" von Fremdatomwolken während der Verformung ergibt. Es zeigt sich, daß die Meßpunkte auf einer parallelen Kurve zu Pt bei höherer Spannung liegen. Für das Aktivierungsvolumen ergibt sich ein Wert von 152 b^3.

Ferner sind in Bild 5.21 Meßergebnisse für die teilchenhaltigen Werkstoffe eingetragen. Für die Werkstoffe mit Pt-Matrix liegen die Meßpunkte auf der Kurve des Reinplatins.
Ein konstanter Teilchenbeitrag σ_p zur Gesamtfestigkeit führt im Bereich kleiner Spannung zu einer Schwellspannung. Dadurch bedingt kommt es in diesem Bereich zu einer Zunahme des Spannungsexponenten. Da in Bild 5.21 für jeweils die kleinsten experimentellen Spannungen kein Anstieg von n gefunden wird, kann hieraus nicht auf die Existenz einer Schwellspannung geschlossen werden. Im Fall des PtRh10-1Z hingegen, könnte der Hinweis auf eine Schwellspannung vorliegen. Hier nimmt der Spannungsexponent mit kleiner werdender Spannung - im Gegensatz zum PtRh10 - nur sehr schwach ab, so daß der Eindruck entsteht, daß sich hier die Kurve einem Minimum nähert.

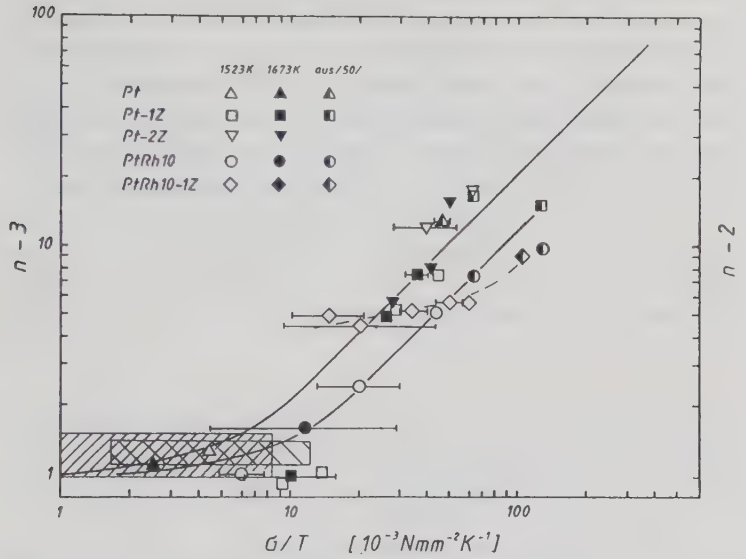


Bild 5.21: Spannungsabhängigkeit des Spannungsexponenten n

Im folgenden erhebt sich die Frage, wodurch im vorliegenden Fall eine Schwellspannung bestimmt ist. Diesbezügliche Überlegungen sind von Blum und Reppich /33/ zusammengefaßt worden.

Für kohärente Teilchen sind Modelle entwickelt worden, die geringe Schwellspannungen vorhersagen. Hier wird angenommen, daß sich mit kleiner werdender Spannung der Mechanismus des Überkletterns der Teilchen ändert. Die Teilchen werden nicht mehr durch lokale Kletterprozesse an der Grenzfläche Teilchen-Matrix überwunden, sondern bei kleinsten Spannungen kann dieses Überklettern dadurch realisiert werden, daß die gesamte Versetzungslinie zwischen den Teilchen am Kletterprozeß zur Überwindung der Partikel teilnimmt. Auf diese Weise können Schwellspannungen prognostiziert werden, die zwischen dem 0.004- und dem 0.02-fachen Wert der Orowan-Spannung liegen /33/.

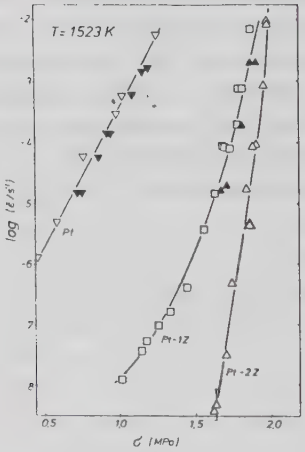
Im Fall von inkohärenten Teilchen werden jedoch höhere Schwellspannungswerte erwartet. Scrolowitz et al./96/ fanden, daß eine anziehende Wechselwirkung zwischen inkohärenten Teilchen und denVersetzungslinien besteht, so daß diese im Bereich von Teilchen bevorzugt

in die Grenzfläche Teilchen-Matrix wandern, da hier die Energie der Versetzungslinie, im Gegensatz zum Inneren der Matrix, gleich Null ist. Eine Schwellspannung resultiert daraus, daß zum Herauslaufen der Versetzungslinie nach dem Überklettern eines Teilchens ein Segment neuer Versetzungslinie geschaffen werden muß. Eine Bestätigung dieses Sachverhaltes konnte von Nardonne und Tien /97/ und auch von Arzt und Schröder /98/ gegeben werden, die an Nickelbasislegierungen beobachteten, daß Versetzungen nach der Überwindung von Teilchen noch an diesen gepinnt waren, wohingegen die Versetzungslinie zwischen den Teilchen schon weitergelaufen war. Mit diesem Prozeß können Schwellspannungen, die im Bereich oberhalb von 10 Prozent der Orowanspannung liegen, erklärt werden /33/.

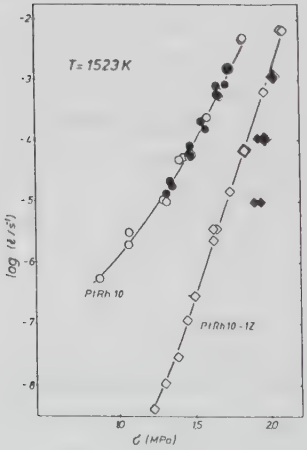
Demnach ergibt sich nachfolgende Interpretation. Für das PtRh10-1Z führt der Mechanismus des interfacial pinnings zu einer Schwellspannung. Aus dem Lagneborg-Bergman-Plot in Kap. 5.4.4 beträgt diese circa 30 Prozent der Orowanspannung. Im Fall des Pt-1Z und Pt-2Z kann die Existenz einer Schwellspannung nicht ausgeschlossen werden, da diese sehr kleine Werte (10 Prozent der Orowanspannung) annehmen kann, wie Ergebnisse an Zn + Al und Zn + W /33/ dokumentieren. Im Falle einer solchen kleinen Schwellspannung wären offenbar die Dispersoide in der Pt-Matrix weniger "Oberflächen-attraktiv" (nach Scrolowitz /96/) als in der PtRh10-Matrix. Der Hinweis auf eine sehr kleine Schwellspannung kann dem Lagneborg-Bergman-Plot (Bild 5.23.b) entnommen werden.

In den Bildern 5.22 a) und b) wird bei T = 1523 K ein Vergleich mit Ergebnissen aus Druckversuchen (volle Symbole) durchgeführt.
Bei den teilchenfreien Werkstoffen ist eine Übereinstimmung der Kurvenverläufe zu erkennen, wobei im Fall des Platins die Werte aus den Druckversuchen tendenziell bei höheren Spannungswerten liegen. Im Fall des Pt-2Z ist zu erkennen, daß die Ergebnisse aus den Druckversuchen deutlich bei niedrigeren Spannungswerten liegen. Dies ist verständlich, da die Proben während der Verformung stets abknickten (siehe Abschnitt 5.5.1).

Die Tatsache, daß die Ergebnisse der Druckversuche beim PtRh10-1Z bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten auf die Kurve der Zugversuchsergebnisse fällt und sogar bei den kleinen Verformungsgeschwindigkeiten bei höheren Spannungen liegen, kann unter Einbeziehung der Kenntnis, daß die Druckproben während der Versuche stets abknickten und weiterhin die Teilchenparameter (siehe Tabelle 4.11) annäherend übereinstimmen, zur Zeit nicht erklärt werden.



a) Werkstoffe
mit Pt-Matrix



b) Werkstoffe
mit PtRh10-Matrix

Bild 5.22: Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit von der Spannung ; Vergleich Zug- und Druckversuche
Zugversuche : = leere Symbole
Druckversuche: = volle Symbole

5.5.4 Der Spannungsbeitrag σ_p der Teilchen

Legierungen mit Teilchen einer zweiten Phase weisen gegenüber den einphasigen Werkstoffen einen deutlich höheren Spannungsexponenten auf. In der Literatur /33/ ist formal beschrieben, wie eine Berücksichtigung des Spannungsbeitrages der Teilchen im Nortonschen Kriechgesetz (Gl. 5.9) vorgenommen wird. Dies führt für konstante Temperatur zu einer modifizierten Norton-Gleichung

$$\dot{\varepsilon}_s = \text{const.} \cdot (\sigma - \sigma_p)^{n_o} \qquad (5.12)$$

wobei n_o der Spannungsexponent der teilchenfreien Matrix und σ_p der Spannungsbeitrag der Teilchen ist.
Eine Bestimmunng von σ_p kann nach Lagneborg und Bergman /103/ erfolgen, indem $\dot{\varepsilon}_s^{1/n_o}$ über der angelegten Spannung aufgetragen wird.

Im Bild 5.23 a) wird schematisch gezeigt, welche Verformungsmechanismen bei dispersionsgehärteten Werkstoffen (mit nicht schneidbaren Teilchen) für verschiedene Spannungsintervalle vorliegen. So kann in den Bildern 5.23 b) für Pt-1Z und Pt-2Z und 5.23 c) für PtRh10-1Z, in denen eine Bestimmung des Teilchenbeitrages bei T = 1523 K vorgenommen wurde, vorausgesetzt werden, daß jeweils im Bereich hoher Spannung die Teilchen gemäß dem Orowanprozeß umgangen werden und somit einen konstanten Spannungsbeitrag σ_p zur Gesamtfestigkeit liefern. Eine Geraden-Extrapolation in den Bildern 5.23 b) und c) mit den Meßpunkten aus diesem Spannungsbereich liefert mit dem Schnittpunkt auf der Abszisse den Teilchenbeitrag σ_p.
Die Extrapolation wurde hier mit zwei Geraden durchgeführt, wobei eine kleinst- und größtmögliche Steigung gewählt wurde. Bei der Festlegung der steileren Geraden wurde berücksichtigt, daß im Bereich der hohen Spannung die n-Werte der dazugehörigen teilchenfreien Matrix größer werden. Da hier bei Platin der Spannungsexponent von 4.3 nur auf maximal 4.5 ansteigt (der Wert ergibt sich aus der Standardabweichung für die Geraden in der Nortonschen Darstellung) ist die Verschiebung der Meßpunkte, die durch die Pfeile betragsmäßig angegeben ist, nur klein.

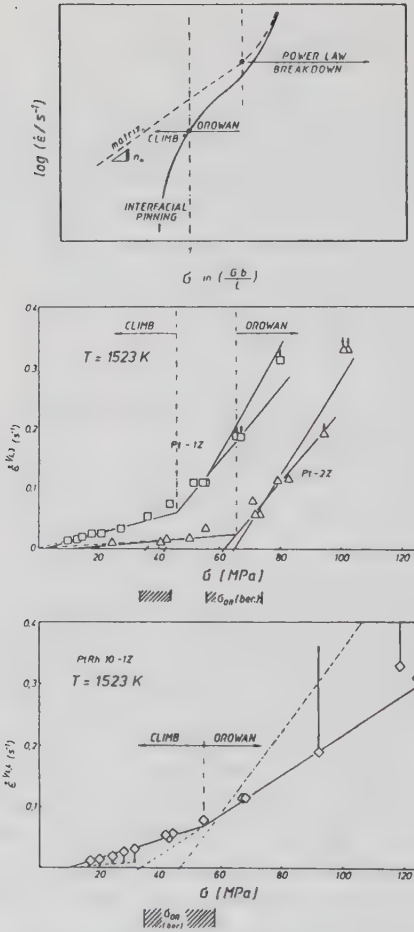


Bild 5.22: Bestimmung des Spannungsbeitrages σ_p der Teilchen bei T = 1523 K

a) schematische Darstellung

b) Modellorientierte Auftragung nach Lagneborg-Bergman für Pt-1Z und Pt-2Z

c) Modellorientierte Auftragung nach Lagneborg-Bergman für PtRh10-1Z

Für die beiden Punkte bei der hohen Spannung ergeben sich auf der Ordinate Werte ≤ 0.5.

Im Fall des PtRh10 hingegen liegt für hohe Spannungen ein n-Wert von 7.1 vor. Dies führt, wie in Bild 5.23 c) dokumentiert, zu einer großen Verschiebung der Meßpunkte.
Damit können in den Bildern 5.23 b) und c) für die Spannungsbeiträge der Teilchen für die einzelnen Werkstoffe nur Bereiche angegeben werden. Diese sind in Tabelle 5.9 eingetragen.

σ_pOR	Pt-1Z	Pt-2Z	PtRh10-1Z
aus Langeborg-Bergman-Plot	36 - 42 MPa	61.5 - 65 MPa	33.5 - 46.5 MPa
σ_s	43.8 MPa[1)]	74.0 MPa[1)]	73.5[2)] MPa
σ_m	33,6 MPa[1)]	55.6 MPa[1)]	43.5[2)] MPa

Tabelle 5.9 Spannungsbeiträge der Teilchen bei 1523 K
1. Zeile: σ_p aus Lagneborg-Bergman-Plott (Bild 5.22 b) und c))
2. u. 3. Zeile: σ_p berechnet aus experimentell ermittelten mikroskopischen Daten (s. Abschnitt 4.3) mit Taylorfaktor
1) m = 0.42 2) m = 0.33
siehe Text

Weiterhin sind dort die Spannungswerte eingetragen, die sich aus den Orowanspannungen ergeben, welche aus den experimentell bestimmten mikroskopischen Parametern (siehe Abschnitt 4.3) für Schraubenversetzungen (2. Zeile) und gemischten Versetzungen (3. Zeile) bei 1523 K berechnet wurden.
Da die Werkstoffe mit der Pt-Matrix texturbehaftet sind (siehe Abschnitt 3.3) wurde für die Umrechnung in Normalspannungen ein Taylor-Faktor von 0.42 gewählt, wohingegen für das isotrope PtRh10-1Z ein Taylor-Faktor von 0.33 verwendet wurde.
Zwischen den extrapolierten σ_p-Werten für den Spannungsbeitrag der Teilchen aus den Darstellungen 5.23 a) bzw. b) und den berechneten Werten für die Orowanspannung für gemischte Versetzungen aus den mikroskopischen Daten ergibt sich eine gute Übereinstimmung.
Da die Orowanspannung nur über die elastischen Konstanten temperaturabhängig ist, muß eine Bestimmung des Teilchenbeitrages σ_p im Lagneborg-Bergman-Plot bei T = 1673 K mit anschließender Schubmodulkorrektur zu gleichen Ergebnissen führen. In der Tat können ähnliche Ergebnisse erhalten werden.

Im Bereich niedriger Spannungen kann in den Bildern 5.23 a) und 5.23 b) wiederum eine Gerade gelegt werden, die die Spannungsabhängigkeit der Kletterprozesse beschreibt. Da im Bereich der hier vorliegenden kleinen Spannungen der Spannungsexponent für die teilchenfreien Matrixwerkstoffe kleiner wird (s. Tab. 5.7 u. 5.8) führt eine Berücksichtigung dieser Tatsache wiederum zu einer Verschiebung der Meßpunkte. Diese ist durch Pfeile betragsmäßig in Bild 5.23 c) für PtRh10-1Z eingetragen. Bei den Werkstoffen mit Pt-Matrix liegt die Verschiebung innerhalb der gewählten Symbolgrößen in Bild 5.23 b). Wie bereits in 5.5.3 diskutiert, bewirkt die Anwesenheit inkohärenter Teilchen eine Schwellspannung. Deswegen sollten die Geraden die Abszisse bei endlichen Spannungswerten schneiden. Im Fall des PtRh10-1Z ist dies deutlich der Fall, wohingegen bei den Werkstoffen mit Pt-Matrix dies aufgrund der Meßpunkte nicht unbedingt zwingend sein müßte, wie die gestrichelten Linien in Bild 5.23 b) andeuten. Dennoch können sinnvolle Geraden eingezeichnet werden, die zu endlichen kleinen Werten auf der Abszisse führen.

5.6 Zeitstandverhalten

Im Zeitstanddiagranmm 5.24 wird der Zusammenhang zwischen der wahren Spannung und der Bruchzeit für alle hier untersuchten Werkstoffe bei T = 1523 K zusammengefaßt. Im Bild 5.25 werden die Ergebnisse für T = 1673 K dargestellt. Die offenen Symbole entstammen aus CERT-Zugversuchen, die vollen aus Kriechversuchen. Die Zeitstandfestigkeiten für die einzelnen Werkstoffe zeigen hier eine analoge Reihenfolge wie die Kriechdaten in den Bildern 5.19 und 5.20.

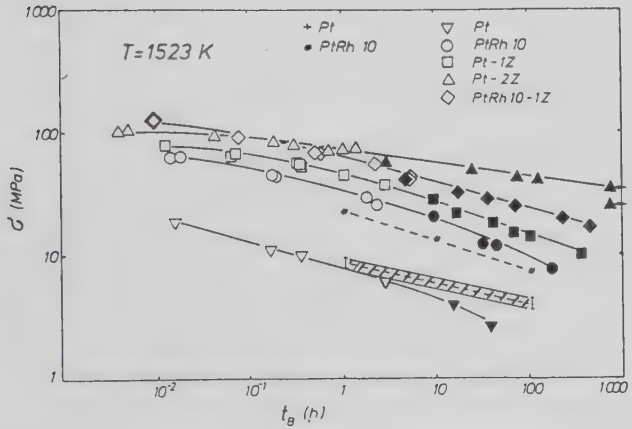


Bild 5.24: Zeitstanddiagramm für alle Edelmetallwerkstoffe bei 1523K
* , nach Aldinger /1/

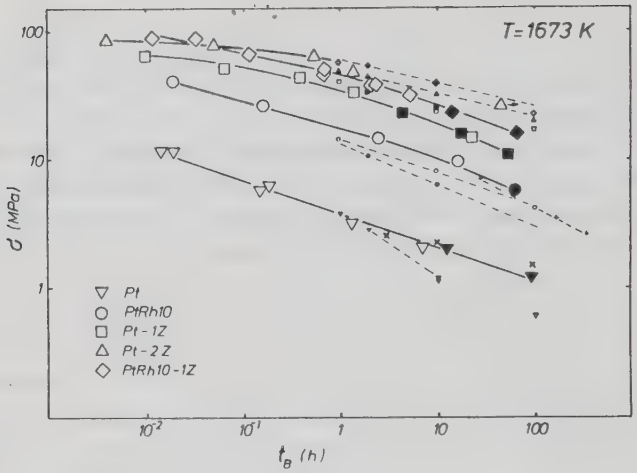


Bild 5.25: Zeitstanddiagramm mit allen Versuchsdaten bei 1673 K, Symbole siehe Text

So liefert erwartungsgemäß die rhodiumhaltige Legierung PtRh10 höhere Standfestigkeiten als das Platin. Ein Vergleich in Bild 5.24 mit Ergebnissen von Aldinger /1/ an Pt und PtRh10 bei T = 1523 K zeigt, daß dieser für das PtRh10 geringere Zeitstandfestigkeiten findet, wohingegen bei Platin etwas höhere Festigkeitswerte angegeben werden. Aufgrund der fehlenden Kenntnis über das Korngefüge der in /1/ untersuchten Werkstoffe kann keine weitere Beurteilung dieser Meßwerte erfolgen.

Die Zeitstandfestigkeit wird durch die Zirkondioxidteilchen erhöht. So weist Pt-1Z eine höhere Zeitstandfestigkeit als PtRh10 auf. Die Werkstoffe Pt-2Z, das gegenüber Pt-1Z einen höheren Volumenbruchteil Zirkondioxid besitzt, und das PtRh10-1Z, welches gegenüber Pt-1Z einen Mischkristallhärtungsbeitrag besitzt, zeigen noch höhere Zeitstandfestigkeiten.

Im Bereich hoher Spannungen bzw. kurzer Standzeiten liegt die Kurve für das PtRh10-1Z gegenüber der des Pt-2Z geringfügig bei höheren Zeitstandfestigkeiten, wohingegen im Bereich kleiner Spannungen bzw. langer Standzeiten das Pt-2Z die wesentlich bessere Zeitstandfestigkeit besitzt. Diese Überschneidung der Kurven wurde bereits in der Darstellung der Verformungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung gefunden (siehe Bild 5.18).

In Bild 5.25 sind Ergebnisse von Hammer et al. /12/ und von Aldinger /1/ aufgenommen, die Untersuchungen an vergleichbaren Werkstoffen durchführten. FKS16Pt und FKS16PtRh10 enthält laut Hersteller den gleichen Volumenanteil Zirkondioxid wie die Werkstoffe Pt-1Z und PtRh10-1Z. Gleiches gilt für FKS40Pt und Pt-2Z. Deswegen wurden im Bild 5.25 die gleichen entsprechenden Symbole gewählt. Die Ergebnisse von Hammer et al. /12/ sind in die Darstellung als kleine leere Symbole, die von Aldinger /1/ als kleine volle Symbole eingetragen. Die Ergebnisse dieser beiden Autoren stimmen überein, wohingegen zu den Ergebnissen in dieser Arbeit eine Diskrepanz besteht. Die Zeitstandfestigkeiten aus dieser Arbeit liegen für die teilchenhaltigen Werkstoffe mit dem kleineren Volumenbruchteil (0.6 Prozent) bei niedrigeren Werten, wobei sich diese Unterschiede bei höheren Standzeiten noch vergrößern.

Bei den zirkondioxidreicheren Werkstoffen hingegen wurde für das Pt-2Z eine höhere Zeitstandfestigkeit bestimmt als für FKS40Pt angegeben wird.

Weiterhin ist zu bemerken, daß in dieser Arbeit für den Werkstoff mit dem hohen Volumenbruchteil Zirkondioxid die höchste Zeitstandfestigkeit gefunden wurde, wohingegen von Hammer et al. /12/ und von Aldinger /1/ diese Eigenschaft dem Mischkristall mit dem geringeren Volumenbruchteil an Partikeln zugesprochen wird.

Für das PtRh10 wird eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bourne und Darling (+) /18/ gefunden, wohingegen von Hammer et al. /12/ und von Aldinger /1/ niedrigere Zeitstandwerte gefunden werden. Beim Platin werden die Ergebnisse von Selman, Day und Bourne (x) /22/ bestätigt. Von Hammer et al. /12/ und von Aldinger /1/ werden Kurvenverläufe gefunden, die bei kurzen Standzeiten mit den hier ermittelten Werten übereinstimmen, bei hohen Bruchzeiten hingegen deutlich niedrigere Zeitstandwerte zeigen.

Das Bindeglied zwischen dem Kriechverhalten, das durch das Nortonsche Kriechgesetz beschrieben wird, und dem Zeitstandverhalten ist die Monkman-Grant-Beziehung /100/. Diese besagt, daß die stationäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_s$ umgekehrt proportional der Bruchzeit t_B ist:

$$\dot{\varepsilon}_s = \text{const}/t_B \qquad (5.13)$$

Gemäß dieser Beziehung müßte in einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Bruchzeit über der stationären Kriechgeschwindigkeit eine Gerade mit der Steigung - 1 erhalten werden. Wie in Bild 5.26 für T = 1523 K zu sehen ist, trifft dies nur für die Meßergebnisse der teilchenfreien Werkstoffe zu, wobei im Fall des Pt im Bereich der niedrigen Spannungen eine Abweichung auftritt (siehe strichpunktierte Linie).

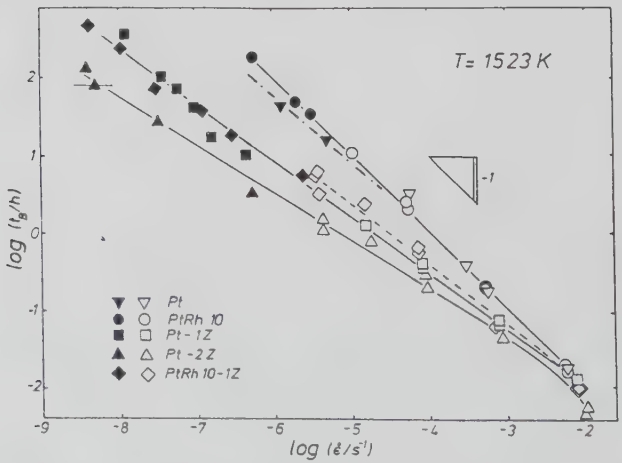
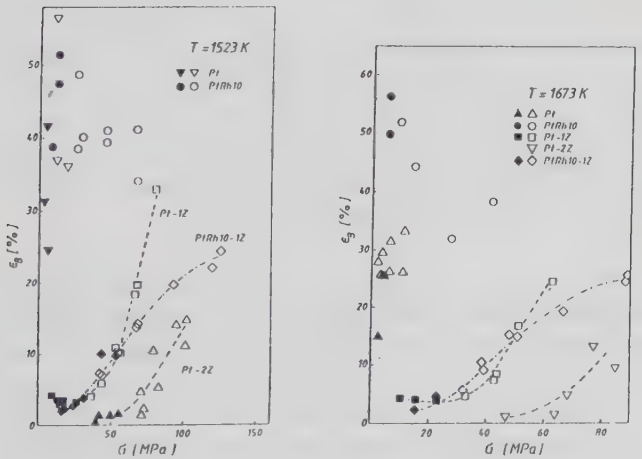


Bild 5.26: Monkman-Grant-Auftragung für alle Edelmetallwerkstoffe bei 1523 K
leere Symbole: CERT-Zugversuche
volle Symbole: Kriechversuche

Für die teilchenhaltigen Legierungen hingegen ergeben sich niedrigere Neigungen. Hier scheint die Monkman-Grant-Beziehung die Meßergebnisse nicht richtig beschreiben zu können. Dobes und Milicka /101/ fanden, daß eine modifizierte Gleichung den Zusammenhang besser beschreiben kann.

$$\dot{\varepsilon}_s = \varepsilon_B / t_B \qquad (5.14)$$

Hier wird eine Abhängigkeit der Bruchdehnung ε_B von den Verformungsbedingungen berücksichtigt. In der Monkman-Grant-Beziehung (5.13) wird vorausgesetzt, daß diese von der Spannung unabhängig, d. h. konstant ist. Wie aus Bild 5.27 ersichtlich, trifft dies, innerhalb beträchtlicher Streuung, allenfalls für die teilchenfreien Werkstoffe zu.



a) b)

Bild 5.27: Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung
(Symbole wie in Bild 5.26)
a) bei T = 1523 K
b) bei T = 1673 K

Für die teilchenhaltigen Werkstoffe nimmt die Bruchdehnung mit der Spannung zu. Gleichzeitig wird auch die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung geringer. Im Fall des PtRh10-1Z wird bei hohen Spannungen eine geringere Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung gefunden, wohingegen diese beim Pt-1Z bei den niedrigen Spannungen sogar spannungsunabhängig wird. Hier könnte sich sogar ein Minimum in der Bruchdehnung andeuten.

Um die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung zu berücksichtigen, wurde von Reppich /102/ folgender Ansatz vorgeschlagen:

(5.15) $$\varepsilon_B \propto \sigma^p$$

Nimmt die Bruchdehnung mit zunehmender Spannung zu, so ergibt sich ein p-Wert, der größer als 1 ist. Wird die Spannungsabhängigkeit von ε_B auf diese Weise berücksichtigt, so sollte sich in der Monkman-Grant-Auftragung eine Gerade der Neigung $-(1-p/n)$ ergeben. Da im allgemeinen $0<p<n$ ist, fällt die Gerade schwächer als mit -1 ab. Dies entspricht dem experimentellen Befund für die teilchenhaltigen Legierungen. Eine Übertragung dieses Sachverhaltes auf das Zeitstanddiagramm führt dazu, daß die Steigung dort nicht mehr mit $1/n$, sondern mit $1/(n-p)$, d. h. steiler, abfällt.

Beim PtRh10-1Z kann die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung nicht durch ein einheitliches p beschrieben werden, da die Bruchdehnung für einzelne Spannungsbereiche unterschiedlich stark von der Spannung abhängt. Wie sich dies auf die Monkman-Grant-Darstellung überträgt, kann am PtRh10-1Z verfolgt werden. Ausgehend von kleinen Spannungen nimmt die Bruchdehnung mit der Spannung zu. Dies führt in der Monkman-Grant-Auftragung zu einer Neigung , die flacher als - 1 ist. Für höhere Spannungen wird die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung geringer (siehe Bild 5.27). Dies äußert sich in der Monkman-Grant-Auftragung dadurch, daß sich die Steigung dem Wert von - 1 nähert. Dies ist in Bild 5.26 durch die gestrichelte Linie angedeutet.

Der Einfluß der Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung wird berücksichtigt, indem nach Dobes-Milicka gemäß Gleichung 5.12 eine doppeltlogarithmische Auftragung von ($t_B/\ \varepsilon_B$) über $\dot{\varepsilon}_s$ erfolgt. Dies sollte zu einer Geraden mit der Steigung von -1 führen. Wie Bild 5.28 dokumentiert, ist dies der Fall.

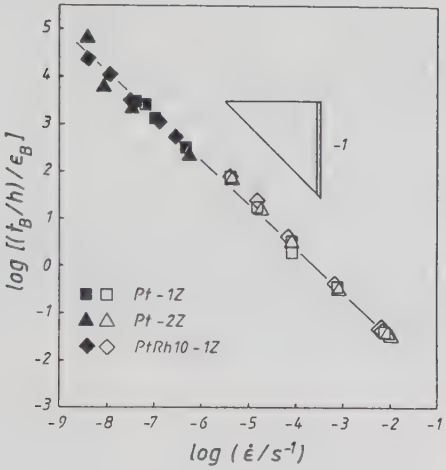


Bild 5.28: Auftragung der bruchdehnungsnormierten Bruchzeit über der Verformungsgeschwindigkeit nach Dobes-Milicka /101/

Im folgenden soll geprüft werden, ob aus Druckversuchen Zeitstandwerte gewonnen werden können. Dies wäre in zweierlei Hinsicht von Vorteil. Erstens werden hierbei nur kostensparend kleine Druckproben im Gegensatz zu groß dimensionierten Zugproben benötigt. Zweitens gestaltet sich die experimentelle Durchführung von Druckversuchen wesentlich einfacher als von Zugversuchen, wie aus Kapitel 2 deutlich hervorgeht. Den Druckversuchen kann die stationäre Fließspannung und die dazugehörige Verformungsgeschwindigkeit entnommen werden. Dem

steht gegenüber, daß im Druckversuch keine Bruchdehnung bzw. -zeit bestimmt werden kann. Über die Monkman-Grant-Auftragung (siehe Bild 5.26) kann jedoch der Verformungsgeschwindigkeit eine Bruchzeit zugeordnet werden. Damit können Zeitstandwerte gewonnen werden. Dieses Verfahren setzt jedoch voraus, daß vorher die Monkman-Grant-Geraden durch Zugexperimente möglichst präzis festgelegt werden.

In den Bildern 5.29 und 5.30 wird das Ergebnis für die hier vorliegenden Werkstoffe dokumentiert. Die Ergebnisse aus Druckversuchen sind mit vollen Symbolen eingetragen. Für die teilchenfreien Werkstoffe fallen die Ergebnisse aus Druckversuchen auf die Zeitstandkurven, die aus Zugversuchen ermittelt wurden. Beim Pt-2Z liegen die Werte aus den Druckversuchen gegenüber den Ergebnissen aus den Zugversuchen bei niedrigen Spannungen, da die teilchenhaltigen Proben während der Druckversuche abknickten.
Eine Erklärung für den Befund, daß die Druckergebnisse an PtRh10-1Z bei den hohen Spannungen auf der Kurve aus den Zugversuchen liegen, obwohl auch hier die Proben abknickten, und bei kleinen Spannungen sogar höhere Festigkeitswerte aufweisen, kann zur Zeit nicht gegeben werden (vergleiche auch Bild 5.22b).

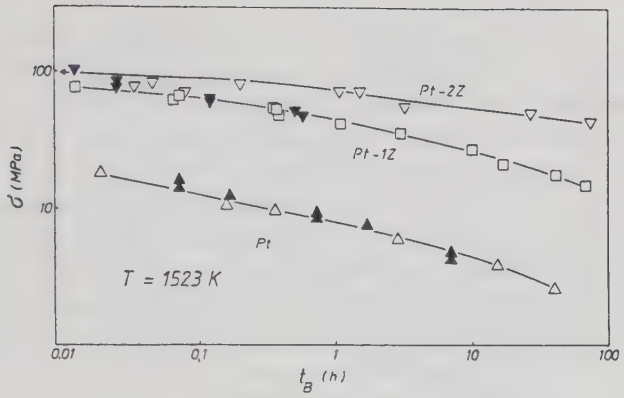


Bild 5.29: Zeitstanddiagramm für Legierungen mit Pt-Matrix bei 1523 K,
Vergleich mit Druckversuchsergebnissen (volle Symbole)

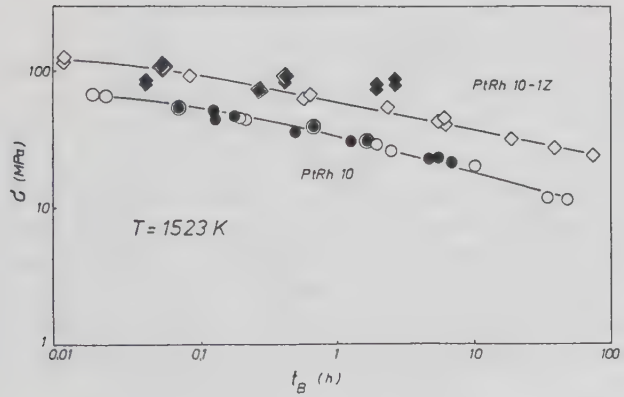


Bild 5.30: Zeitstanddiagramm für die rhodiumhaltigen Legierungen bei 1523 K,
Vergleich mit Druckversuchsergebnissen (volle Symbole)

5.7 Zeitstandextrapolation

Die Intention hierbei ist zu erreichen, daß mit Ergebnissen von Kurzzeitversuchen eine Extrapolation auf das Langzeitverhalten von Werkstoffen möglich ist. Darüberhinaus wäre es wünschenswert, wenn eine Langzeitbeanspruchung durch Kurzzeitbeanspruchung bei einer gegenüber der Langzeitbeanspruchung höheren Temperatur substituiert werden könnte. Dies erfordert die Erstellung von Leitkurven, die über einen Parameter aufgetragen sind, der die Bruchzeit und die Temperatur in austauschbarer Form beinhaltet.
Solche Parameter können aus Gleichungen für die Kriechgeschwindigkeit abgeleitet werden. Für hohe Spannungen /104/ gilt:

$$\dot{\varepsilon} = A \exp(-Q/RT) \exp(V\sigma/kT) \qquad (5.16)$$

wobei Q die Aktivierungsenergie und V das Aktivierungsvolumen ist.

Ein Einsetzen von Gleichung 5.16 in die logarithmische Form der Monkman-Grant-Beziehung (s. Gleichung 5.13) führt nach einigen Umformungen zu folgendem Ergebnis /105/:

$$\sigma_B = (Q/N_L) - T(B + \log t_B) \qquad (5.17)$$

wobei N_L die Loschmidtzahl und B eine Konstante ist.
Der Term $P = T(B + \log t_B)$ stellt den Larson-Miller-Parameter /105/ dar. In den Bildern 5.31 bis 5.33 ist für einzelne Werkstoffe eine Auftragung der Spannung über den Larson-Miller-Parameter erfolgt. Die vollen Symbole sind Meßpunkte, die bei 1673 K erzielt wurden, die offenen Symbole sind Ergebnisse bei 1523 K. Die werkstoffspezifische Konstante B wurde ermittelt, indem für Versuche mit der gleichen oder zumindest annähernd gleichen Spannung bei den verschiedenen Temperaturen der Larson-Miller-Parameter gleichgesetzt wurde.

Wie in Bild 5.31 für Platin, als auch in Bild 5.32 für PtRh10 wird bei niedrigen Spannungen eine deutliche Abweichung der Meßpunkte von der Geraden gefunden, so daß eine Extrapolation die Lebensdauer der Werkstoffe unterschätzen würde.

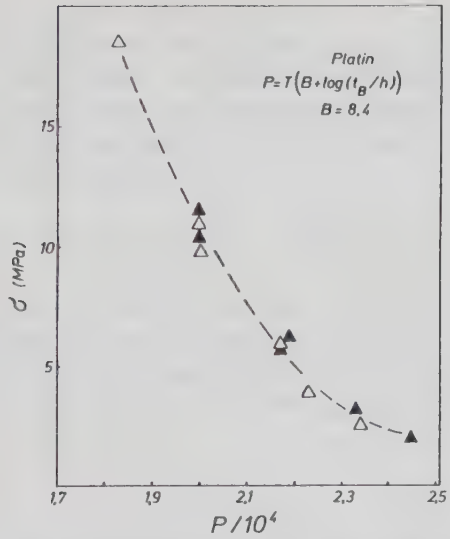


Bild 5.31: Larson-Miller-Auftragung der Zeitstandwerte von Pt

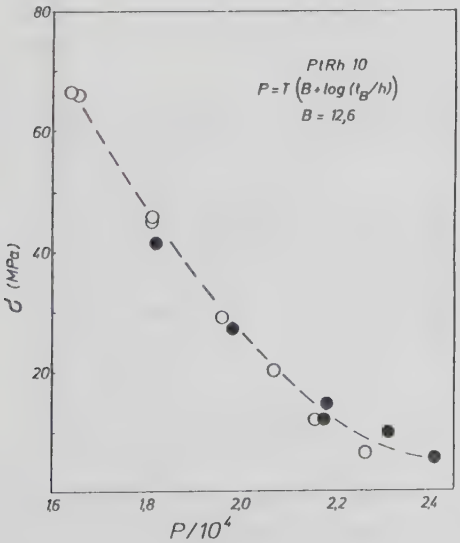


Bild 5.32: Larson-Miller-Auftragung der Zeitstandwerte von PtRh10

Dies ist auch für die Kurve des PtRh10-1Z in Bild 5.33 zutreffend. Lediglich im Fall des Pt-2Z erscheint es möglich, daß die Meßpunkte insgesamt durch eine Gerade beschrieben werden können. Dies liegt daran, daß hier die Versuchsspannungen allgemein bei hohen Werten liegen. Ferner ist hier die Streuung der Meßpunkte sehr groß.

Die Tatsache, daß bei den kleinen Spannungen in der Larson-Miller-Auftragung eine Abweichung von der Geraden auftritt, ist verständlich, da für die Herleitung dieses Parameters die Gleichung (5.16) verwendet wurde, deren Gültigkeitsbereich bei hohen Spannungen liegt. Da jedoch die Zeitstandextrapolation immer in Richtung kleiner Spannungen erfolgt, erscheint dieses Verfahren nicht unbedingt sinnvoll.

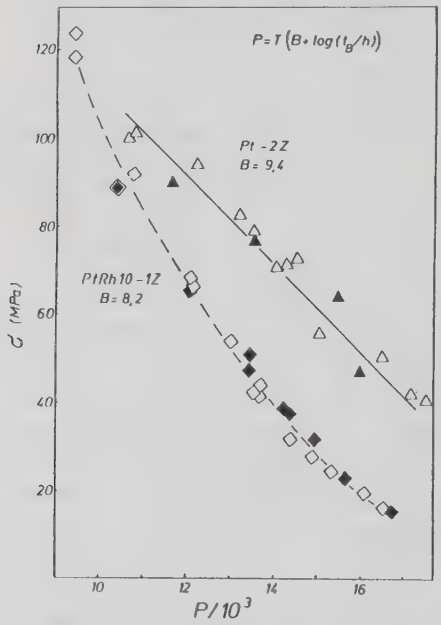


Bild 5.33: Larson-Miller-Auftragung der Zeitstandwerte für Pt-2Z und PtRh10-1Z

War das soeben beschriebene Verfahren auf der Grundlage einer Gleichung, die das stationäre Verformungsverhalten beschreibt, abgeleitet worden, so gibt es daneben rein empirisch - phänomenologische Parameter, mit deren Hilfe eine Zeitstandextrapoloation durchgeführt werden kann. Als Beispiel dazu soll im folgenden der Manson-Haferd-Parameter /107/ herangezogen werden.

(5.18) $$P = (T - T_a) / (\log t_B - \log t_a)$$

In diesem werden zur Anpassung zwei Konstanten verwendet. Im vorliegenden Fall wurden hierzu für Pt-1Z und PtRh10-1Z zwei Wertepaare, die für beide Versuchstemperaturen annähernd die gleiche Versuchsspannung aufwiesen, gleichgesetzt und daraus die beiden Parameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 5.34 und 5.35 dokumentiert.

Für Pt-1Z ist hier eine Beschreibung der Meßergebnisse durch eine Gerade möglich, wohingegen für PtRh10-1Z bei kleinen Spannungen, wie im Fall der Auftragung über den Larson-Miller-Parameter, eine Abweichung der Meßergebnisse zu höheren Standzeiten auftritt. Demnach scheint diese Auftragung wiederum bevorzugt für höhere Spannungen geeignet zu sein.

Im Falle des Pt-2Z konnte aufgrund des Fehlens entsprechender Wertepaare keine Bestimmung der Parameter vorgenommen werden.

Weitere Methoden, die mehrere Parameter zur Anpassung heranziehen, sind in der Literatur bekannt/104/. Die Lösung solcher Polynome ist jedoch nur noch computergestützt möglich. Solche Parameterdarstellungen wurden in dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt.

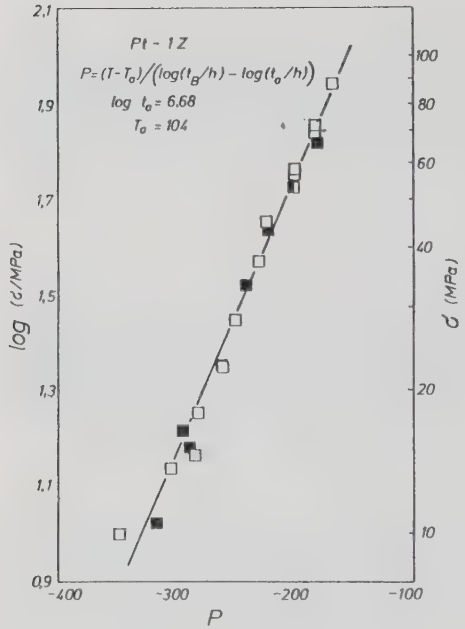


Bild 5.34 Manson-Haferd-Auftragung der Zeitstandwerte für Pt-1Z

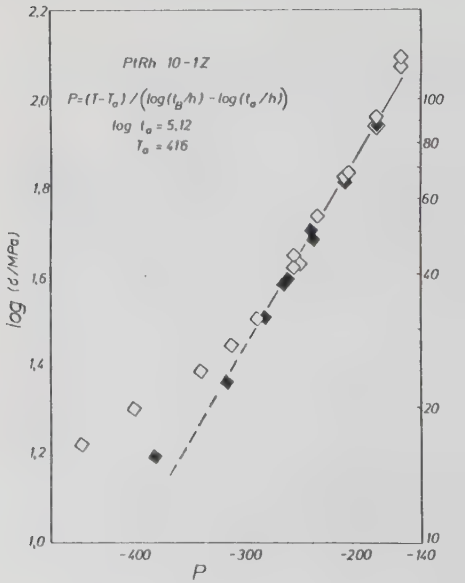


Bild 5.35 Manson-Haferd-Auftragung der Zeitstandwerte für PtRh10-1Z

Ein weiterer, zur Zeitstandextrapolation herangezogener Parameter ist der sogenannte Sherby-Dorn-Parameter /104/, dessen Herleitung von der Nortonschen Kriechgleichung (Gl. 5.9) ausgeht. Der Gültigkeitsbereich dieses Ansatzes liegt bei niedrigen Spannungen und erscheint deswegen für eine Zeitstandextrapolation geeigneter als die beiden oben diskutierten Parameter. Ein Einsetzen von (5.16) in die Monkman-Grant-Beziehung (5.13) führt nach Umformung zu

$$(5.19) \qquad A'' \sigma^{-n} = t_B \exp(-Q/RT) \equiv \theta$$

wobei die rechte Seite der Gleichung den Sherby-Dorn-Parameter θ darstellt.

Eine Anpassung der Aktivierungsenergie Q wurde so durchgeführt, indem Experimente mit nahezu identischer Versuchsspannung bei den beiden Versuchstemperaturen von 1523K und 1673K bezüglich des Sherby-Dorn-Parameters gleichgesetzt wurden. Eine doppeltlogarithmische Auftragung der Versuchsspannung über den Sherby-Dorn-Parameter sollte dann zu einer Geraden führen. Wie aus den Bilden 5.36 bis 5.39 hervorgeht, liegen, entsprechend dem Gültigkeitsbereich für Gleichung (5.19) nur die Meßpunkte bei kleinen Spannungen auf einer Geraden. Die vollen Symbole sind Meßpunkte bei 1673K, die leeren bei 1523K. In diesem Bereich wurde die Steigung mit linearer Regression ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 (1.Spalte) eingetragen.

Aufgrund der Gleichung 5.19 sollte die theoretische Steigung in der Sherby-Dorn-Auftragung (-1/n) betragen. Diese wurde mit Hilfe der experimentell bestimmten Spannungsexponenten für alle 5 Werkstoffe berechnet. Hierzu wurde stets der Spannungsexponent verwendet der bei den kleinsten Versuchsspannungen vorlag. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 (2.Spalte) aufgenommen.
Ein Vergleich zeigt, daß die experimentell bestimmten Steigungen, außer bei PtRh10, größer sind. Der Unterschied resultiert daraus, daß diesem Verfahren die Monkman-Grant-Beziehung zugrundeliegt und die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung damit nicht berücksichtigt wird. Wie in Kapitel 5.6 (Gl.5.15) gezeigt wurde, kann eine p-Korrektur /102/ diesen Mangel beseitigen.

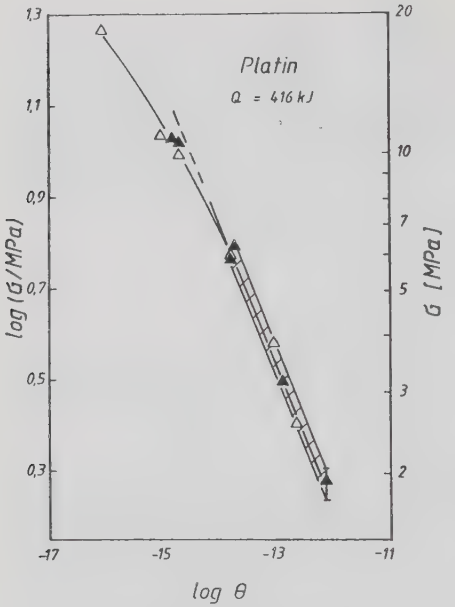


Bild 5.36: Sherby-Dorn-Auftragung der Zeitstandwerte für Pt

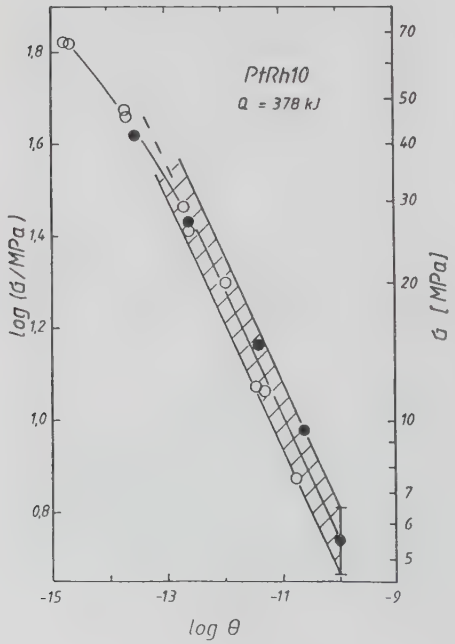


Bild 5.37: Sherby-Dorn-Auftragung der Zeitstandwerte für PtRh10

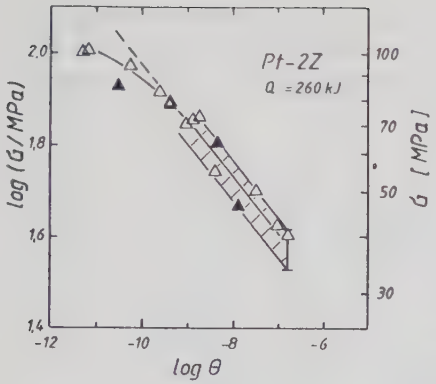


Bild 5.38: Sherby-Dorn-Auftragung der Zeitstandwerte für Pt-2Z

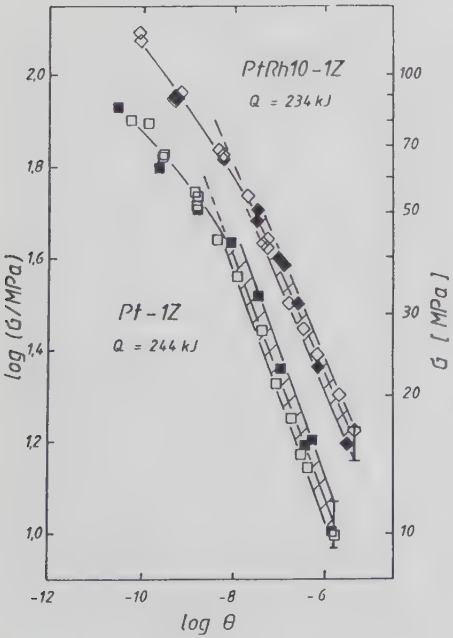


Bild 5.39: Sherby-Dorn-Auftragung der Zeitstandwerte für Pt-1Z und PtRh10-1Z

Um diese Korrektur durchführen zu können, wurde aus den Steigungen in der Monkman-Grant-Auftragung (s. Bild 5.26) für die einzelnen Werkstoffe und aus den experimentell bestimmten n-Werten für die einzelnen Verformungsgeschwindigkeitsintervalle die p-Werte berechnet.

(5.20) $$p = n\,(1 + m)$$

wobei m die Steigung aus der Monkman-Grant-Geraden ist.
Bild 5.40 dokumentiert dieses Ergebnis.

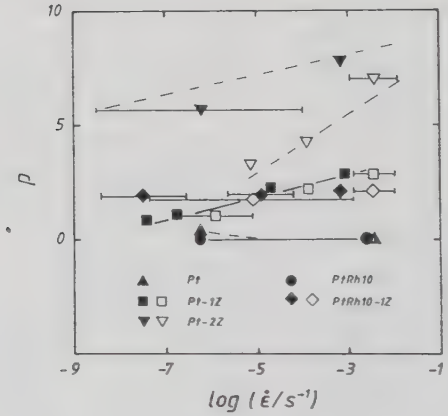


Bild 5.40: Verformungsgeschwindigkeitsabhängigkeit von p, welches die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung beschreibt.

Für die Berechnung der p-korrigierten Steigungen wurde der p-Wert eingesetzt, der sich für den jeweiligen Werkstoff im Bereich der kleinsten Verformungsgeschwindigkeit bzw. Spannung ergibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.10 (3. Spalte) eingetragen.

	experimentell	(-1/n)	(1/(-n + p))
Pt	-0.31	-0.25	-0.28
PtRh10	-0.27	-0.33	-
Pt-1Z	-0.28	-0.25	-0.33
PtRh10-1Z	-0.23	-0.16	-0.22
Pt-2Z	-0.12	-0.12	-0.19

Tabelle 5.10 Steigungen in den Sherby-Dorn-Auftragungen
1. Spalte: aus graph. Darstellungen
2. Spalte: theor. Steigung nach Gl. 5.18
3. Spalte: theor. Steigung mit p-Korrektur

Da bei PtRh10 die Bruchdehnung spannungsunabhängig (p=0) ist, ergibt sich keine Korrektur. In den anderen Fällen führt diese gegenüber den unkorrigierten theoretischen Steigungen zu steileren Neigungen. Bei Pt und PtRh10-1Z wird eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Steigungen gefunden. Der große Unterschied beim Pt-2Z liegt schon allein in der Unsicherheit bei der p-Bestimmung (s. Bild 5.40).
Aus Tabelle 5.10 wird ersichtlich, daß eine Zeitstandextrapolation nicht mit den theoretischen Steigungen, die sich aus Gleichung 5.18 ergeben, durchgeführt werden darf, da damit die Zeitstandfestigkeit im vorliegenden Fall überschätzt werden würde. Dies wird mit Hilfe von Tabelle 5.11 verdeutlicht. Dort sind die Spannungsbereiche berechnet worden, die sich ergeben, wenn mit den drei hier diskutierten Steigungen auf den 3-fachen Wert der längsten experimentellen Versuchszeit bei T = 1523 K extrapoliert wird. Als Ausgangspunkt für die Extrapolation dienten die minimalen und maximalen Spannungswerte, die sich aufgrund des Streubandes bei dem Meßpunkt mit der längsten temperaturkompensierten Bruchzeit ergibt. Diese Spannungswerte sind auch in Tabelle 5.11 eingetragen.

	Pt	PtRh10	Pt-1Z	PtRh10-1Z	Pt-2Z
t (h)	134.3	943.6	364.9	463.8	133
σ (MPa)	1.74-2.04	4.65-6.49	9.28-11.7	14.4-17.0	33.9-41.4
3 . t (h)	403	2831	1095	1390	399
σ (MPa)	1.23-1.45	3.45-4.82	6.81-8.62	11.15-13.17	29.76-36.40
σ (MPa)	1.32-1.55	3.23-4.51	7.04-8.51	12.04-14.23	29.76-36.40
σ (MPa)	1.28-1.50	-	6.44-8.16	11.27-13.62	27.59-33.74

Tabelle 5.11 Zeitstandextrapolation auf den 3-fachen Wert der längsten exp. Versuchszeit
1. u. 2. Zeile: exp. Versuchswerte T = 1523 K
4. Zeile : Extrapolation mit der exp. Steigung aus dem Sherby-Dorn-Plot
5. Zeile : Extrapolation mit -(1/n) nach Gl. 5.18
6. Zeile : Extrapolation mit p-Korrektur

6. Zusammenfassung

Zunächst mußten neuartige Versuchsapparaturen entwickelt werden, mit denen es möglich war, Kriech- und CERT-Versuche bis zu einer Temperatur von 1673 K in oxidierender Atmosphäre an kleinen Edelmetallflachzugproben durchzuführen, wobei die Dehnung direkt an der Probe gemessen wurde.
Damit war es möglich, die Warmfestigkeit der 5 Werkstoffe (Pt, PtRh10, Pt-1Z, Pt-2Z und PtRh10-1Z), insbesondere bei 1523 K und 1673 K, zu beschreiben.
Dies geschah dadurch, daß in der Nortonschen Auftragung die Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit dargestellt wurde. Da hier im Bereich der jeweils kleinsten Versuchsspannungen bei den teilchenhaltigen Werkstoffen kein Anstieg in der Steigung gefunden werden konnte, kann damit kein Schwellspannungsverhalten nachgewiesen werden. Allerdings kann im Fall des PtRh10-1Z aus der Auftragung des Spannungsexponenten über der temperaturkompensierten Spannung der Hinweis auf ein Schwellspannungsverhalten erhalten werden. Dies ist in Einklang mit Ergebnissen aus der modellorientierten Auftragung nach Lagneborg-Bergman. Dort wird für PtRh10-1Z eine Schwellspannung von circa 30 Prozent der Orowanspannung gefunden, wohingegen bei Pt-1Z und Pt-2Z, wenn überhaupt, nur sehr kleine Schwellspannungswerte gefunden werden.

Weiterhin konnten aus diesen Versuchen Zeitstanddaten ermittelt werden. Hierbei wurde geprüft, ob unter Zuhilfenahme der Monkman-Grant-Auftragung, die aus Zugexperimenten erstellt wurde, den Verformungsgeschwindigkeiten der Druckversuche eine Bruchzeit zuzuordnen ist, um somit aus Druckversuchen Zeitstandwerte zu gewinnen.
Dies war im Fall der teilchenfreien Werkstoffe möglich. Die Druckproben aus den teilchenhaltigen Werkstoffen knickten während der Versuche stets makroskopisch ab. Dies führte dazu, daß die hieraus entnommenen maximalen Spannungswerte gegenüber den Ergebnissen aus Zugexperimenten zumeist zu klein ausfielen. Die Ursache dieses Abknickens ist in der inhomogenen Teilchenverteilung zu suchen.

Da die Bruchdehnung bei den teilchenhaltigen Werkstoffen spannungsabhängig war, konnte die Monkman-Grant-Auftragung die Meßergebnisse nicht richtig beschreiben. Eine Auftragung nach Dobes-Milicka ermöglicht hingegen die Beschreibung aller Meßergebnisse durch eine Gerade, die die Steigung -1 besitzt.

Um eine Zeitstandextrapolation vornehmen zu können, wurden 3 Verfahren angewandt, wobei Meßpunkte bei 1523 K und 1673 K herangezogen wurden. Eine Auftragung über den Larson-Miller-Parameter zeigte, daß hiermit, gemäß dem Gültigkeitsbereich der hier zugrundeliegenden Beziehung zwischen Verformungsgeschwindigkeit und Spannung, die Meßpunkte nur bei den hohen Spannungen gut beschrieben werden können. Dies gilt auch für die Darstellung der Meßwerte über den Manson- Haferd-Parameter. Mit Hilfe des Sherby-Dorn-Parameters konnte letztendlich eine Zeistandextrapolation durchgeführt werden.
Hierbei zeigte sich jedoch, daß die Steigungen aus den experimetell bestimmten Sherby-Dorn-Auftragungen mit den theoretischen Steigungen (-1/n), die sich aus der zugrundeliegenden Bestimmungsgleichung ergeben, nicht übereinstimmen. Dies liegt daran, daß deren Herleitung die Monkman-Grant-Beziehung beinhaltet, wodurch die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung nicht berücksichtigt wird. Geschieht dies jedoch durch die p-Korrektur, so werden annähernd die Steigungen aus den graphischen Darstellungen erhalten.
Dies ist bei der Zeitstandextrapolation zu berücksichtigen, da eine Extrapolation mit den theoretischen Steigungen die Zeitstandfestigkeit überschätzen würde.

Bei den Festigkeitsbetrachtungen zeigt sich, daß bei Temperaturen oberhalb 1273 K eine Festigkeitssteigerung durch einen erhöhten Anteil an Zirkondioxidteilchen wirksamer ist als ein Mischkristallbeitrag, wohingegen sich die Verhältnisse bei niedrigen Temperaturen umkehren.
Weiterhin muß angenommen werden, daß selbst durch die Glühbehandlung bei 1673 K, die durch den Herstellungsprozeß eingebrachte Versetzungsstruktur nicht vollständig eliminiert werden kann. Dies scheint im Fall der rhodiumhaltigen Legierung im stärkeren Maße der Fall zu sein als bei den Werkstoffen mit Reinplatin-Matrix. Dies zei-

gen Versuche bei Raumtemperatur an wärmebehandelten Proben und an Proben im Anlieferungszustand im Vergleich. Nach erfolgter Korrektur dieses Effektes kann gezeigt werden, daß bei Raumtemperatur die experimentell bestimmten Streckgrenzenbeiträge durch die Teilchen mit den aus mikroskopischen Daten berechneten Orowanspannungen annähernd übereinstimmen. Hierbei zeigt sich, daß eine Zugrundelegung des Gesamtvolumenbruchteils (REM- und TEM-Auswertung) zu überhöhten berechneten Orowanspannungen führt. Dies liegt daran, daß hier eine Schnittkreisdurchmesserverteilung vorliegt, die asymetrisch zu großen Teilchen hin einen flachen Auslauf zeigt. Eine Berechnung der Orowanspannung führt in diesem Fall zu größeren Werten, da die großen Partikel bezüglich ihres Festigkeitsbeitrages überschätzt werden. Wird hingegen die Orowanspannung aus den Daten allein aus der TEM-Untersuchung bestimmt, bei der die großen Teilchen sich der Analyse entziehen, so wird mit den Ergebnissen aus den mechanischen Messungen eine bessere Korrelation gefunden. Diese besteht auch bei T = 1523 K. Dies zeigt ein Vergleich zwischen den aus mikroskopischen Daten berechneten Orowanspannungen und den Spannungen, die sich aus der modellorientierten Auftragung nach Lagneborg und Bergman ergeben.

Um einen Zugang für die elektronenmikroskopische Auswertung zu bekommen, mußten zunächst diverse Präparationsmethoden für die Herstellung von durchstrahlbaren Edelmetallfolien erprobt werden. Dies erwies sich aufgrund des edlen Charakters der Werkstoffe als äußerst problematisch. Elektrochemische Verfahren und das Ionenätzen führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Deswegen erfolgte die Bestimmung der Volumenbruchteile an Ultramikrotomschnitten und dünngewalzten Edelmetallfolien.

Da sich die Foliendicke hierbei nicht standardmäßig mit dem üblichen Verfahren des Aufbringens von Kontaminationshütchen bestimmen ließ, wurde diese im vorliegenden Fall auch mit dem "CBED-Verfahren" bestimmt. Für die Volumenbruchteilbestimmung war es weiterhin notwendig, die Rasterelektronenmikroskopie einzusetzen. Hierbei wurden die Volumina anhand von Reichweiteformeln bestimmt, die angeben, bis zu welchen Tiefen ein Materialkontrast sichtbar wird.

7. Literaturverzeichnis

/ 1/ F.Aldinger und A. Bischoff in B. Ilschner "Festigkeit und Verformung bei hoher Temperatur"; DGM-Symposium, Erlangen 1982

/ 2/ K.H. Miska, Materials Engineering 84 (76) p 65

/ 3/ K.L. Loewenstein, Platium Metals Rev. 19 (75) p. 82

/ 4/ G. Reinacher, Metall 15 (61) 657

/ 5/ G. Reinacher, Metall 16 (62) 662

6 G. Reinacher, Metall 25 (71) 740

7 G. Reinacher, Metall 27 (73) 659

/ 8/ G. Reinacher, Metall 29 (75) 681

9 W. Molle u. T. Flade, Neue Hütte 24 (76) 738

10 F.R. Morral, MCIC Report /April 77

11 J.E. Hughes, Planseeberichte f. Pulvermetallurgie 22, (1974) 292

/12/ G. Hammer u. D. Kaufmann, Metall 35 (81) 531

/13/ S. Gärtner, D. Adam und W. Molle, Neue Hütte 24 (79) 103

/14/ Johnson, Matthey & Co. Ltd London, Offenlegungsschrift 1758549

/15/ Degussa Patentanmeldung: P 3030751.8

/16/ P.G. Boswell, Platinium Metals Rev.26 (1982) 16

/17/ F.C. Holden, R.W. Douglas, R.I. Jaffee, ASTM-Special Techn. Publ. 272 (1960)

/18/ A.A. Bourne und A.S. Darling, Platinium Metals Rev. 1963, 7, (2), 42

/19/ S.N. Zhurkov und T.P. Sanfirova, Soviet Phys.tech. Phys. 3, (1958) 1586

/20/ G.L. Selman und A.A. Bourne, Platinium Metals Rev. 20 (3), (1976), 86

/21/ A.S. Darling et al., Platinium Metals Rev. 1968, 12, (I), 7

/22/ G.L.Selman, J.G. Day und A.A. Bourne, Platinium Metals Rev. 1974, 18 (2), 46

23 E. Reuter, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1985

/24/ Andrade, E.N. daC., Chalmers, B.: Proc. Roy. Soc. A 138 (1932) 348

/25/ B. Reppich, W. Blum, B. Ilschner, Berichte DKG, 44 (1967) 41

26 S. Vogler, Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1984

/27/ G. Petzow, Metallographisches Ätzen, Gebr. Borntraeger, 1976

/28/ H. Schumann, Metallographie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966

/29/ M. Beckert u. H. Klemm, Handbuch der metallographischen Ätzverfahren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966

/30/ R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles Second Edition, Litton Educational Publishing (1973)

/31/ P.A. Beck, Phil Mag. Supplement 3 (1954). 245

/32/ G. Gottstein, Rekristallisation metallischer Werkstoffe, DGM e.V. (1984)

/33/ W. Blum und B. Reppich in B. Wilshire (Hrsg.), Creep Behaviour of Crystalline Solds, Pineridge Press, Swansea 1985

/34/ E. Weckert und W. Blum, Proc. "ICSMA 7", 1985, Montreal

/35/ D. Schwahn und G. Hammer, Z. f. Metallkde 74 (1983) 598

/36/ W. Kesternich, interner Bericht

/37/ U. Linke, private Mitteilung

/38/ G. Schumann, interner Bericht

/39/ Firma Struers, private Mitteilung

/40/ G. Streb, Dissertation, Erlangen 1977

/41/ J. Tousek, Praktische Metallographie 7 (1970) 204

/42/ U. Linke, Prakt. Met. 17 (80) 89

/43/ H. Fernandez-Moren, J. Biophys, Biochem, Cytol. Suppl. 2 (1956) 29

/44/ L. Reimer, Z. f. Metallkde 50 (59) 37

/45/ L. Reimer, Leitz-Mitt. Wiss. u. Technik /Bd II / Nr. 4 (1962) S. 112

/46/ L.Reimer,Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer Verlag 1967

/47/ D.B. Williams, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Verlag Chemie International 1984

/48/ Hennemann, IFAM Bremen, private Mitteilung

/49/ Firmenschrift LKB Instrument GmbH

/50/ J. Bencker, Diplomarbeit, Erlangen 1986

/51/ P.J. Goodhew, D. Chescoe, Micron 11 (1980) 153

/52/ R. Wang, B. Bauer u. H. Mughrabi, Z. f. Metallkde 73 (82) 31

/53/ G. Schumann, private Mitteilung

/54/ W. Kossel und G. Möllenstedt, Annalen der Physik (5) 36 (1939) 113

/55/ C.H. Mac Gillavry, Physica 7 Nr. 4 329 (1940)

/56/ I. Ackermann, Annalen der Physik 6, (1948), 19, 41

/57/ P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake u. J.G. Napier,phys. stat. sol. (a)

/58/ S.M. Allan u. E. L. Hall, Philosophical Magazine A,. 1982, 46, No. 2, 243

/59/ G. Schumann, private Mitteilung

/60/ C.M. Sellars und R.A. Petkovic-Luton, Mat. Sci Eng. 46 (1980) 75

/61/ L. Reimer, G. Pfefferkorn, Rasterelektronenmikroskopie Springer Verlag 1973

/62/ V.E. Cosslett u. R.N. Thomas,
Brit. J. App. Phys. 15, 883 (1964a)
Brit. J. App. Phys. 15, 1283 (1964b)

/63/ H. Drescher, L. Reimer, H. Seidel, Z. Angew. Phys. 29, 331 (1970)

/64/ E. Raub u. W. Plate Z. f. Metallkde 48 (57) 529

/65/ G. Klein, Studienarbeit, Erlangen 1984

/66/ W.L. Philipps, JR. Transaction of the ASM 57 (64) 33

/67/ C.B. Alcock und G.W. Hooper, Proc. Roy Soc. 254 (1960) 551

/68/ C.A. Krier u. R.I. Jaffee, J. Less Common Metals, 5 (63) 411

/69/ H. Jehn, J. Less-Common Metals 78 (81) 33

/70/ Förster

/71/ A. Kuhn, private Mitteilung

/72/ W. Köster, Z. Metallkde 39 (1948) 1

/73/ J. Zhu, Studienarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1984

/74/ R. Farraro u. R.B. McLellan,
Metallurgigal Transactions A, Vol 8A (1977) 1563

/75/ E.O. Hall, Proc. Phys. Soc., Sec B, 64 (1951) 747, 753

/76/ dN.J. Petch, Journal of the Iron and Steel Inst. 173 (1953) 25

/77/ Chin u. Grant in Oxide Dispersion Strengthening
Herausgeber G.S. Ansell, T.D. Cooper und F.V. Lenel,
- Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. (1968) p. 213

/78/ G.S. Ansell in Oxide Dispersion Strengthening
Herausgeber G.S. Ansell, T.D. Cooper und F.V. Lenel,
- Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. (1968) p. 61

/79/ L.M. Brown, R.K. Ham in Strengthening Methods
in Crystals, Applied Science Publishers LTD (1971)

/80/ R. Ebeling, M.F. Ashby, Phil. Mag 13 (1966), 805

/81/ P.B. Hirsch, F.J. Humphreys, Proc. R. Soc. Lond. A 318 (1970), 45

/82/ T. Meyer, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1984)

/83/ W. Listl, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1984)

/84/ H. Büttner, E. Nembach, Multi-Phase-Materials, 4th Riso International Symposium on Metallurgy and Material Science (1983)

/85/ P.J. Bacon, U.F. Kocks und R.O. Scattergood, Phil. Mag 8 (1973) 1241

/86/ W.H. Meiklejohn, R.E. Skoda, Acta Met 8 (1960) 773

/87/ J. Bencker, Studienarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1983)

/88/ G. Klein, Studienarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1984)

/89/ W. Dorner, Studienarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1985)

/90/ L. Kirschhock, Studienarbeit Universität Erlangen-Nürnberg (1985)

/91/ A.U. Seyboldt in Oxide Dispersion, Strengthening Herausgeber G.S. Ansell, T.D. Cooper und F.V. Lenel, - Gordon und Breach, Science Puiblishers, Inc., (1968) p. 469

/92/ Mecking u. Gottstein in Recrystallization of Metallic Materials ed. by F. Haessner, Dr. Riederer, Verlag GmbH. 1978

/93/ P. Haasen, Physikalische Metallkunde, Springer 1974

/94/ I.L. Dillamore, R.E. Smallmann, Phil. Mag. 12 (1965) 191

/95/ W. Blum u. B. Reppich, Acta Met 17 (1969) 959

/96/ D.J. Scrolowitz, M.J. Luton, R. Petkovic, D.M Barnett and W.D. Nix, Acta Met 1984, 7, 1079

/97/ V.C. Nardone and J.K. Tien, Scripta Met, 1983, 17, 467

/98/ E. Arzt und J.H. Schröder, wird veröffentlicht

/99/ P. Yavari and G. Langdon Acta Met 30 (1982) 2181

/100/ F.C. Monkmann und N.J. Grant, Proc. ASTM 56 (1956) 593

/101/ F. Dobes und K. Milicka, Met. Sci. 10 (1976) 382

/102/ B. Reppich, Z. Metallkde 73 (1982) 697

/103/ R. Lagneborg, B. Bergmann, Met. Sci 1 (1976), 20

/104/ B. Ilschner, Hochtemperaturplastizität, Springer, 1973

/105/ F.R. Larson und J. Miller, Trans. ASME, 74 (1952) 765

/106/ L.R. Orr, O.D. Sherby, J.E. Dorn, Trans. ASM 46 (1954) 113

/107/ S.S Manson, G. Succop und W.R. Brown, Jr., Trans. Am. Soc. Met. 51 (1959) 911

8. Anhang

8.1 Korrektur der Meßlängen

Es wurde eine Korrektur der Meßlänge durchgeführt, um die Dehnung zwischen der eigentlichen Meßlänge und den Löchern, an denen die Probenverlängerung gemessen wurde, zu erfassen. Hierzu wurde eine Bezugslänge L errechnet, wie sie in ähnlicher Weise in DIN 50118 für Rundzugproben durchgeführt ist. Dort wird diese mit (8.1) berechnet.

$$(8.1) \qquad L = L_o + 2 \sum_{i=1}^{K} (d_o/d_i)^{2n} * l_i$$

wobei L_o die Versuchslänge
d_o der Durchmesser in der Versuchslänge
di der Durchmesser einer der jeweiligen
K - Scheiben
l_i die Länge einer jeweiligen Scheibe
und n der Spannungsexponent ist.

Da in der vorliegenden Arbeit Flachzugproben verformt wurden, konnten die Querschnittsverhältnisse nicht wie in Gleichung (8.1) dargestellt werden. Dies führte zu folgender modifizierter Gleichung (8.2)

$$(8.2) \qquad L = L_o + 2 \sum_{i=1}^{K} (A_o/A_i)^n * l$$

wobei A_o und A Querschnittsflächen sind. Da die Längen der Scheiben l im vorliegenden Fall immer gleich gewählt wurden, kann die Indizierung entfallen.

Die Zunahme der Querschnittsfläche kann nur, da die Dicke des Bleches 1 mm ist, durch die Zunahme der Probenbreite beschrieben werden.

(8.3) $$A = A_o + 2x$$

wobei x die Zunahme durch den Meßlängenauslauf auf einer Seite ist. Da sich dieser Auslauf gemäß eines Kreisbogen verbreitert, kann für x geschrieben werden:

(8.4) $$x = h - \sqrt{h^2 - y^2}$$

wobei h der Durchmesser des zugehörigen Kreises ist und y die Koordinate beschreibt, die senkrecht zu x verläuft, d. h. in diesem Fall in Richtung der Probensymmetralen. Die Zunahme der Querschnittsfläche kann nun als eine Treppenfunktion angenähert werden, indem mit einem Laufvektor in y - Richtung stets der x - Wert berechnet wird.
Somit kann für y geschrieben werden:

(8.5) $$y = Z_i l$$

mit Z_i als Laufvektor und l als konstante Länge in y - Richtung.

Ein Einsetzen von (8.5), (8.4) und (8.3) in (8.2) ergibt somit die Gleichung zur Bestimmung der Bezugslänge.

(8.6) $$L = L_o + 2 \sum_{i=1}^{K} A_o/(A_o + 2 (h - \sqrt{h^2 - Z_i l})) * l$$

In dieser Arbeit wurde für l = 0.25 mm eingesetzt. Da der Abstand zwischen Versuchslänge und dem Loch, an dem die Dehnung gemessen wurde, 10.75 mm beträgt, ergibt sich für K ein Wert von 43.

8.2 Wertetabellen

Erläuterungen zu den Wertetabellen

a) CERT-Zugversuche

l : nominelle Meßlänge

$\dot{\varepsilon}_o$: Anfangsverformungsgeschwindigkeit

$\dot{\varepsilon}_{sl}$: Verformungsgeschwindigkeit, die am Beginn der stationären Verformung bzw. bei der maximalen Spannung vorliegt.

ε_{sl} : zu $\dot{\varepsilon}_{sl}$ gehöriger Dehnungswert

σ_l : maximale Fließspannung

t_B : Bruchzeit

$Rp_{0.2}$: 0.2 %-Streckgrenze

n : Spannungsexponent, der sich aus der Nortonschen Auftragung für die jeweiligen Spannungsbereiche ergibt. Die Diskrepanz zu den Werten im Text entsteht dadurch, daß hier die Spannungsexponenten angegeben werden, die sich zunächst aus der Auftragung der Meßpunkte unter Zugrundelegung der nominellen Meßlänge ergeben und mit denen die Meßlängenkorrektur durchgeführt wurde. Im Text hingegen sind diejenigen Spannungsexponenten angegeben, die sich aus der Nortonschen Auftragung nach der Meßlängenkorrektur ergeben.

l_k : Bezugslänge, die sich anstatt der nominellen Meßlänge von 12.5 mm aufgrund der Meßlängenkorrektur (s. Anh. 7.1) ergibt.

ε_{s2} : Unter Berücksichtigung der Bezugslänge berechneter Dehnungswert, ab dem eine stationäre Verformung vorliegt.

$\dot{\varepsilon}_{s2}$: Die Verformungsgeschwindigkeit, die unter Berücksichtigung der Bezugslänge bei ε_{s2} vorliegt.

σ_2 : Maximale Fließspannung, die sich unter Berücksichtigung der Bezugslänge ergibt.

ε_B : Bruchdehnung unter Berücksichtigung der Bezugslänge

b) Kriechzugversuche

l : nominelle Meßlänge

$\dot{\varepsilon}_{min1}$: minimale Kriechgeschwindigkeit im Versuch

σ_1 : angelegte konstante Spannung

t_B : Bruchzeit

ε_{min1}: zu $\dot{\varepsilon}_{min1}$ gehöriger Dehnungswert

n : Spannungsexponent, siehe a)

l_k : Bezugslänge, siehe a)

$\dot{\varepsilon}_{min2}$: unter Berücksichtigung der Bezugslänge errechnete minimale Kriechgeschwindigkeit

ε_{min2}: zu $\dot{\varepsilon}_{min2}$ gehöriger Dehnungswert

σ_2 : Die Kriechzugversuche wurden unter Annahme einer Meßlänge von 12.5 mm durchgeführt. Da jedoch die Bezugslängen größer sind, kommt es aufgrund der Versuchsführung (s. Kap. 2) zu einer kontinuierlichen Abnahme der Spannung. σ_2 ist der Spannungswert, der sich unter Berücksichtigung der Bezugslänge bei ε_{min2} ergibt.

ε_B : Bruchdehnung unter Berücksichtigung der Bezugslänge

c) CERT-Druckversuche

A_o : Querschnittsfläche

h : Probenhöhe

T : Versuchstemperatur

ε_o : Verformungsgeschwindigkeit zu Versuchsbeginn

ε_s : Verformungsgeschwindigkeit, bei der stationäre Verformungsbedingungen eintreten bzw. bei der der maximale Spannungswert auftritt

R_m : maximale Fließspannung bzw. maximal auftretender Spannungswert

$Rp_{0.2}$: 0.2 % - Streckgrenze

t_B : Über die Monkman-Grant-Auftragung bestimmte Bruchzeit

CERT - Zugversuche T = 1523 K

Werkstoff	Nr.	l (mm)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_{s1}$ (s^{-1})	ε_{s1} (%)	σ_1 (MPa)	t_B (h)	$R_{p0,2}$ (MPa)	n	l (mm)	ε_{s2} (%)	$\dot{\varepsilon}_{s2}$ (s^{-1})	σ_2 (MPa)	ε_B (%)
Platin	1	12.5	1.33E-4	8.80E-5	41.5	7.0	2.91	2.59	5.1	23.06	24.59	5.64E-5	5.9	59.4
"	2	12.5	1.33E-4	8.37E-4	46.6	13.2	0.172	5.0	5.1	23.06	27.90	5.47E-4	11.0	37.5
"	7	12.5	6.67E-4	4.35E-4	42.8	11.8	0.360	3.3	5.1	23.06	25.43	2.81E-4	9.9	38.4
"	33	12.5	1.33E-2	8.07E-3	50.2	21.0	0.017	6.3	5.1	23.06	37.61	5.55E-3	18.5	50.0
PtRh10	3	12.5	1.33E-4	7.62E-5	56.0	32.3	2.43	(20.0)	4.9	23.27	38.88	5.11E-5	25.9	48.6
"	6	12.5	2.67E-5	1.55E-5	54.3	25.8	--	16.2	4.9	23.27	32.74	1.03E-5	20.8	--
"	8	12.5	1.33E-3	7.69E-4	55.0	56.9	0.188	21.0	4.9	23.27	33.21	5.14E-4	45.8	39.4
"	13	12.5	1.33E-4	8.04E-5	50.6	35.6	1.92	20.7	4.9	23.27	30.29	5.29E-4	29.1	40.1
"	14	12.5	1.33E-3	7.80E-4	53.6	56.3	0.197	23.3	4.9	23.27	32.28	5.19E-4	49.5	41.0
"	22	12.5	6.67E-4	3.68E-4	59.4	48.7	--	--	4.9	23.27	36.17	2.49E-4	38.6	--
"	27	12.5	2.67E-5	1.66E-5	47.2	24.2	10.1	16.8	4.9	23.27	28.07	1.08E-5	20.0	18.7
"	29	12.5	1.33E-2	7.71E-3	54.8	82.7	0.016	22.6	4.9	23.27	33.08	5.15E-3	66.6	34.1
"	34	12.5	1.33E-2	7.24E-3	61.1	83.7	0.020	29.7	4.9	23.27	37.32	4.93E-3	66.0	41.1
Pt-1Z	4	12.5	1.33E-4	1.22E-4	9.0	56.3	0.367	40.3	10.5	19.73	5.80	7.98E-5	54.5	10.2
"	5	12.5	2.67E-5	---	--	--	--	30.9	--	--	--	--	--	--
"	9	12.5	1.33E-3	1.09E-3	20.6	72.0	0.071	50.6	10.5	19.73	13.53	7.41E-4	67.1	19.7
"	10	12.5	2.67E-5	2.45E-5	8.4	45.1	1.08	34.0	7.1	21.42	4.99	1.48E-5	43.6	5.9
"	11	12.5	1.33E-4	1.20E-4	10.3	53.4	0.38	40.4	10.5	19.73	6.65	5.19E-4	45.5	10.9
"	12	12.5	1.33E-3	1.11E-3	18.0	70.1	0.066	50.8	10.5	19.73	11.77	7.49E-4	65.9	18.3
"	15	12.5	1.33E-4	1.20E-4	10.3	57.6	0.353	42.2	10.5	19.73	6.65	7.89E-5	55.5	10.2
"	16	12.5	6.67E-6	6.30E-6	5.7	37.0	3.02	23.5	7.1	21.42	3.37	3.76E-6	36.2	4.1
"	17	12.5	1.33E-2	9.78E-3	31.0	88.0	0.013	59.6	10.5	19.73	20.72	6.87E-3	79.4	33.0

CERT - Zugversuche T = 1523 K

Werkstoff	Nr.	l(mm)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_{s1}$ (s^{-1})	ε_{s1} (%)	σ_1 (MPa)	t_B (h)	$R_{p0.2}$ (MPa)	n	l_k (mm)	ε_{s2} (%)	$\dot{\varepsilon}_{s2}$ (s^{-1})	σ_2 (MPa)	ε_B (%)
Pt-2Z	18	12.5	1.33E-4	1.16E-4	13.7	81.8	0.327	56.3	18.1	17.87	9.78	8.44E-5	78.7	10.4
"	19	12.5	2.66E-5	2.45E-5	8.7	72.3	0.760	56.0	18.1	17.87	6.13	1.76E-5	70.5	4.8
"	20	12.5	6.67E-6	6.52E-6	2.2	73.3	1.47	67.0	13.5	18.80	1.47	4.37E-6	72.8	2.3
"	28	12.5	6.67E-6	6.58E-6	1.4	71.8	1.06	--	13.5	18.80	0.91	4.39E-6	71.5	1.5
"	31	12.5	1.33E-3	1.13E-3	16.5	98.6	0.045	71.9	18.1	17.87	11.82	8.28E-4	94.1	14.1
"	32	12.5	1.33E-2	1.20E-2	10.2	103.3	0.004	83.0	18.1	17.87	7.26	8.65E-3	100.3	11.2
"	35	12.5	1.33E-4	1.26E-4	6.0	84.0	0.197	(68.9)	18.1	17.87	4.20	8.97E-5	82.5	5.3
"	38	12.5	1.33E-2	1.22E-2	9.2	104.0	0.005	83.6	18.1	17.87	6.52	8.76E-3	101.3	14.7
Pt-Rh10-1Z	21	12.5	1.33E-4	1.11E-4	18.0	73.2	0.546	45.4	7.1	21.42	10.89	6.96E-5	68.2	14.3
"	23	12.5	6.67E-6	6.17E-6	7.8	43.3	5.56	32.4	7.1	21.42	4.60	3.72E-6	42.0	7.4
"	24	12.5	2.66E-5	2.42E-5	9.6	56.3	2.32	36.1	7.1	21.42	5.68	1.47E-5	54.2	10.1
"	25	12.5	6.67E-6	5.64E-6	16.8	47.0	5.48	33.9	7.1	21.42	10.14	3.52E-6	44.0	7.2
"	26	12.5	1.33E-3	1.07E-3	22.2	100.2	0.080	56.6	7.1	21.42	13.55	6.81E-4	91.9	19.8
"	30	12.5	1.33E-2	1.10E-2	18.9	133.8	0.010	82.8	7.1	21.42	11.46	6.92E-3	124.2	24.4
"	36	12.5	1.33E-4	1.13E-4	16.4	71.7	0.62	42.8	7.1	21.42	9.86	7.04E-5	67.2	13.8
"	37	12.5	1.33E-2	1.12E-2	17.8	127.1	0.010	88.3	7.1	21.42	10.74	7.01E-3	118.5	22.1
Platin	39	12.5	1.33E-4	--	--	--	--	3.8						
"	42	12.5	1.33E-4	--	--	--	--	3.2						
Pt-Rh10	40	12.5	1.33E-4	--	--	--	--	21.6						
Pt-2Z	43	12.5	1.33E-4	--	--	--	--	77.4						
Pt-Rh10-1Z	41	12.5	1.33E-4	--	--	--	--	46.2						

CERT - Zugversuche T = 1673 K

Werkstoff	Nr	l(mm)	$\dot{\varepsilon}_o(s^{-1})$	$\dot{\varepsilon}_{s1}(s^{-1})$	ε_{s1}(%)	σ_1(MPa)	t_B(h)	R_{P02}(MPa)	n	l_K(mm)	ε_{s2}(%)	$\dot{\varepsilon}_{s2}(s^{-1})$	σ_2(MPa)	ε_B(%)
Platin	3	12.5	1.33E-4	1.03E-4	25.8	4.0	-	1.83	3.3	25.34	13.56	5.74E-5	3.54	25.3
"	12	"	1.33E-4	1.02E-3	26.4	6.6	0.153	3.28	3.3	"	13.89	5.70E-5	5.83	27.5
"	13	"	1.33E-2	8.40E-3	46.0	13.6	0.019	4.15	3.3	"	25.32	5.10E-3	11.06	34.2
"	14	"	2.67E-5	1.96E-5	31.0	2.23	7.14	1.31	3.3	"	16.49	1.12E-5	1.93	28.0
"	15	"	1.33E-4	1.05E-4	24.0	3.54	1.31	1.66	3.3	"	12.56	5.81E-5	3.16	25.6
"	16	"	1.33E-3	8.86E-4	40.6	7.5	0.185	2.88	3.3	"	22.08	5.26E-4	6.27	31.5
"	17	"	1.33E-2	9.21E-3	36.7	13.7	0.014	3.90	3.3	"	19.78	5.38E-3	11.57	26.1
"	18	"	2.67E-5	1.89E-5	34.6	3.97	-	1.89	3.3	"	18.56	1.09E-5	3.38	29.6
Pt+Rh10	4	12.5	1.33E-4	8.49E-5	44.9	17.7	2.63	11.9	3.8	24.60	25.31	5.25E-5	14.6	44.3
"	5	"	1.33E-3	8.71E-4	42.3	32.1	0.167	14.4	4.3	23.95	24.28	5.44E-4	26.9	32.0
"	6	"	1.33E-2	8.38E-3	46.2	49.7	0.019	23.8	5.4	22.77	27.94	5.52E-3	41.4	38.4
"	7	"	2.67E-5	1.88E-5	35.0	11.2	16.30	6.0	3.8	24.60	19.30	1.12E-5	9.57	53.3
Pt-1Z	8	12.5	2.67E-5	2.57E-5	4.0	33.2	1.46	17.6	3.8	24.60	2.05	1.33E-5	32.7	4.7
"	9	"	1.33E-6	1.33E-6	2.5	16.4	22.07	12.3	3.8	24.60	1.28	6.84E-7	15.9	-
"	10	"	1.33E-3	1.19E-3	11.4	53.1	0.068	29.4	10.5	19.73	7.37	7.85E-4	51.0	16.3
	11	"	1.33E-2	1.08E-2	20.5	66.8	0.01	49.1	10.5	19.73	13.47	7.34E-3	62.3	

CERT - Zugversuche T = 1673 K

Werkstoff	Nr	l(mm)	$\dot{\varepsilon}_o$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_{s1}$ (s^{-1})	ε_{s1} (%)	σ_1 (MPa)	t_B (h)	R_{P02} (MPa)	n	l_K (mm)	ε_{s2} (%)	$\dot{\varepsilon}_{s2}$ (s^{-1})	σ_2 (MPa)	ε_B (%)
Pt-1Z	24	12.5	1.33E-4	1.25E-4	5.8	44.3	0.4	21.5	7.9	20.93	3.50	7.64E-5	43.3	8.4
"	32	"	1.33E-4	1.26E-3	5.3	44.0	-	26.5	7.9	20.93	3.20	7.68E-4	43.1	7.5
Pt-2Z	1	12.5	1.33E-4	-	-	-	-	62.2	11.1	19.51	-	-	-	-
"	19	"	1.33E-4	1.27E-4	4.6	69.4	-	56.3	11.1	19.51	2.97	8.27E-5	68.2	5.0
"	20	"	2.67E-5	2.62E-5	1.8	64.4	0.567	43.5	8.6	20.56	1.10	1.60E-5	64.0	1.4
"	21	"	1.33E-3	1.14E-3	15.0	80.5	0.052	58.7	18.6	17.79	10.77	8.36E-4	77.2	13.3
"	22	"	1.33E-2	1.21E-2	9.4	87.2	0.0039	71.5	18.6	17.79	6.70	8.73E-4	84.9	9.6
"	23	"	6.67E-6	5.92E-6	12.4	47.2	1.45	39.9	8.6	20.56	0.73	3.62E-6	47.0	1.2
"	33	"	6.67E-7	-	-	-		44.6	8.6	20.56	-	-	-	-
PtRh10-1Z	2	12.5	1.33E-4	1.19E-4	14.4	53.8	0.713	62.2	6.4	21.92	8.46	7.20E-5	50.7	15.0
"	25	"	2.67E-5	2.48E-5	7.3	39.7	2.385	26.4	6.4	21.92	4.23	1.35E-5	38.5	10.4
"	26	"	6.67E-6	6.50E-6	3.0	32.2	5.46	22.2	6.4	21.92	1.72	3.75E-6	31.8	5.7
"	27	"	1.33E-3	1.05E-3	24.0	72.8	0.118	49.7	7.7	21.05	14.93	6.83E-4	66.5	19.4
"	28	"	1.33E-2	1.09E-2	20.2	95.7	0.011	58.3	7.7	21.05	12.48	6.99E-3	88.6	24.6
"	29	"	2.67E-5	2.51E-5	6.41	40.1	2.10	26.2	6.4	21.92	3.67	1.47E-5	39.0	9.1
"	30	"	1.33E-4	1.10E-4	19.41	51.8	0.694	30.0	6.4	21.92	11.49	6.79E-5	47.9	15.3
"	31	"	1.33E-2	1.07E-2	21.3	96.4	0.010	58.3						

Kriechzugversuche T = 1523 K

Werkstoff	Nr.	l(mm)	$\dot{\varepsilon}_{min1}$ (s^{-1})	σ(MPa)	t_B(h)	ε_{min1}(%)	n	l_k(mm)	ε_{min2}(%)	$\dot{\varepsilon}_{min2}$ (s^{-1})	σ_2(MPa)	ε_B(%)
Platin	17	12.5	7.3E-6	4.9	15.36	62.0	4.7	23.49	37.6	5.0E-6	3.8	41.8
"	18	12.5	2.0E-6	3.0	40.52	38.8	4.7	23.49	22.5	1.3E-6	2.6	31.4
PtRh10	10	12.5	4.8E-6	15.4	33.72	62.0	3.1	25.66	35.0	3.1E-6	11.8	51.5
"	11	12.5	8.7E-7	10.0	181.67	68.0	3.1	25.66	38.8	5.7E-7	7.5	38.8
"	14	12.5	3.2E-6	15.0	47.30	60.0	3.1	25.66	33.7	2.0E-6	11.6	47.5
Pt-1Z	2	12.5	3.2E-7	22.6*	17.16	14.0	3.3	25.34	7.2	1.7E-7	21.1	--
"	9	12.5	1.2E-7	14.8	71.01	0.55	3.3	25.34	0.27	6.0E-8	14.8	2.9
"	13	12.5	7.5E-8	13.8	104.65	1.30	3.3	25.34	0.64	3.7E-8	13.7	3.6
"	16	12.5	2.5E-8	10.0	364.94	0.82	3.3	25.34	0.41	1.2E-8	10.0	4.1
"	22	12.5	9.3E-7	28.0	9.81	1.84	3.3	25.34	0.91	4.6E-7	27.7	3.2
"	23	12.5	2.0E-7	18.1	42.32	1.22	3.3	25.34	0.60	1.0E-7	17.9	3.4
Pt-2Z	4	12.5	6.0E-9	24.8	--	0.4	13.5	18.80	0.27	4.0E-9	24.8	--
"	5	12.5	8.0E-7	55.8	3.17	1.15	13.5	18.80	0.77	5.3E-7	55.6	1.6
"	6	12.5	5.0E-8	50.4	26.73	0.35	13.5	18.80	0.23	3.3E-8	50.3	1.3
"	7	12.5	6E-9 - 1.3E-8	42.4*	77.60	0.13	13.5	18.80	0.0	2.9E-9 - 8.6E-8	42.3	1.4
"	44	12.5	6.7E-9	40.4	133.0	0.32	13.5	18.80	0.23	4.0E-9	40.4	0.2
PtRh10-1Z	1	12.5	4.0 - 5.5E-6	43.0	5.04	3.0	7.1	21.42	1.76	2.4 - 3.2E-6	42.5	--
"	3	12.5	5.0E-8	24.5	75.33	1.18	4.6	23.60	0.69	3.0E-8	24.4	2.8
"	12	12.5	8.0E-9	16.7	463.8	0.35	4.6	23.60	0.19	4.2E-9	16.7	2.1
"	15	12.5	5.0E-7	32.0	18.16	2.0	6.8	21.63	1.16	2.9E-7	31.7	3.8
"	21	12.5	2.0E-7	28.0	38.00	2.1	6.8	21.63	1.22	1.2E-7	27.8	3.5
"	24	12.5	2.0E-8	20.0	239.30	1.25	4.6	23.60	0.66	1.1E-8	19.9	2.4

* Versuche mit konstanter Last

Kriechzugversuche T = 1673 K

Werkstoff	Nr.	l (mm)	$\dot{\varepsilon}_{min1}$ (s^{-1})	σ_1 (MPa)	t_B (h)	ε_{min1} (%)	n	l_2 (mm)	ε_{min2} (%)	$\dot{\varepsilon}_{min2}$ (s^{-1})	σ_2 (MPa)	ε_B (%)
Platin	32	12.5	3.4E-7	1.74	95.4	4.6	5.5	25.54	7.5	1.7E-7	1.71	14.9
"	36	12.5	6.5E-6	2.2	12.9	20.0	3.3	25.34	10.4	3.9E-6	2.0	25.7
Platin	28	12.5	2.5E-5	1.4	64.4	11.7	5.8	24.60	42.1	1.0E-5	2.54	49.1
"	37	12.5	2.0E-6	1.4		66.9	5.8	24.60	58.9	1.7E-6	2.64	56.7
Pt-1Z	27	12.5	8.0E-7	15.6	15.4	0.6	3.8	24.60	0.3	4.1E-7	15.6	4.0
"	30	12.5	1.7E-7	10.5	51.5	0.4	5.8	24.60	0.2	8.7E-8	10.5	4.5
"	34	12.5	3.0E-6	23.0	4.6	2.2	3.8	24.60	1.1	1.5E-6	22.8	3.8
PtRh10-1Z	29	12.5	4.7E-8	15.6	66.2	0.15	6.4	21.92	0.1	2.7E-8	15.6	2.2
"	35	12.5	5.2E-7	23.0	14.5	1.28	6.4	21.92	0.7	3.0E-7	22.9	4.7

CERT - Druckversuche

Werkstoff	Nr.	A_0 (mm^2)	h(mm)	T(^oC)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_s$ (s^{-1})	R_m (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)
Platin	HD01	11.440	7.190	1000	1.16E-4	1.45E-4	20.0	5.39
"	HD02	11.586	7.182	1000	1.16E-4	1.47E-4	21.3	7.08
"	HD03	11.691	7.207	1000	1.16E-4	1.45E-4	21.0	6.70
"	HD04	11.179	7.227	800	1.15E-4	--	--	13.39
"	HD05	11.727	7.315	800	1.14E-4	1.76E-4	53.4	13.27
"	HD06	10.187	7.145	600	1.17E-4	1.56E-4	67.2	17.96
"	HD07	11.562	7.188	600	1.16E-4	--	--	(9.56)
"	HD08	11.760	7.208	600	1.16E-4	--	--	15.65
"	HD09	11.349	7.200	1200	1.16E-4	1.23E-4	9.3	3.93
"	HD10	11.640	7.258	1200	1.15E-4	1.43E-4	9.8	5.04
"	HD11	11.164	7.166	1400	1.16E-4	1.31E-4	4.95	1.50
"	HD12	11.469	7.173	--	--	--	--	--
"	HD13	11.534	7.253	1400	1.15E-4	1.31E-4	5.12	1.52
"	HD14	11.773	7.238	1400	1.15E-5	1.32E-5	2.90	1.56
"	HD15	11.571	7.215	1400	1.16E-3	1.42E-3	8.2	4.18
"	HD16	11.766	7.148	1400	1.17E-3	1.40E-3	8.35	2.81
"	HD17	11.397	7.180	1400	1.16E-5	1.26E-5	2.64	1.34
"	HD18	11.535	7.198	1400	4.63E-4	5.46E-4	6.44	3.33
"	HD19	11.745	7.188	1400	4.64E-5	5.25E-5	3.82	1.24
"	HD20	10.795	7.145	1400	4.67E-5	5.12E-5	3.83	1.41
"	HD21	11.691	7.250	1400	4.60E-4	5.54E-4	6.60	4.24
"	HD22	11.123	7.195	25	1.16E-4	--	--	29.9
"	HD23	11.449	7.170	25	1.16E-4	--	--	34.2

CERT - Druckversuche

Werkstoff	Nr.	A_0 (mm^2)	h(mm)	T(°C)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_s$ (s^{-1})	R_m (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	t_B (h)
PtRh10	HD24	11.214	6.860	800	1.21E-4	--	120.0	56.0	--
"	HD25	11.410	6.910	800	1.21E-4	--	109.0	49.0	
"	HD26	11.520	7.017	1000	1.19E-4	--	69.3	32.3	
"	HD27	11.567	6.934	1000	1.20E-4	--	69.3	34.8	
"	HD28	11.188	6.943	1200	1.20E-4	--	40.1	25.0	
"	HD29	11.632	6.924	1200	1.20E-4	--	41.0	25.9	
"	HD30	11.739	6.879	1400	1.21E-4	--	21.9	11.9	
"	HD31	11.897	6.992	1400	1.19E-4	--	21.1	13.2	
Pt-2Z	HD32	10.505	7.120	800	1.17E-4	--		141.0	
"	HD33	10.827	6.959	800	1.20E-4	--		177.0	
"	HD34	11.059	6.971	800	1.20E-4	--		168.0	
"	HD35	11.027	6.817	1000	1.22E-4	--		68.0	
"	HD37	11.186	6.916	1400	1.20E-4	--		40.0	
"	HD41	--	--	25	1. E-4	--		232.0	
"	HD42	--	--	25	1. E-4	--		242.0	
PtRh10-1Z	HD48	6.31	5.40	1250	1.54E-3	1.59E-3	84.4	83.8	0.055
"	HD49	6.50	5.54	1250	1.50E-4	1.55E-4	72.2	65.0	0.38
"	HD50	6.74	5.50	1250	1.52E-4	1.59E-4	72.4	64.8	0.37
"	HD51	7.26	5.60	25	1.49E-4	--	--	192.6	--
"	HD52	7.35	5.49	25	1.52E-4	--	--	233.6	--
"	HD53	6.71	5.45	1250	1.53E-5	1.53E-5	77.6	77.5	2.75
"	HD54	6.73	5.56	1250	1.50E-3	1.61E-3	107.6	88.9	0.054
"	HD55	6.75	5.54	1250	1.50E-5	1.50E-5	80.4	71.6	2.82

CERT - Druckversuche

Werkstoff	Nr.	A_0 (mm^2)	h(mm)	T($^{\circ}C$)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_s$ (s^{-1})	R_m (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	t_B (h)
Platin	HCP1	--	--	1250	4.22E-3	1.45E-3	14.9	6.3	0.095
"	HCP2	--	--	1250	1.22E-4	1.38E-4	8.6	4.9	1.10
"	HCP3	--	--	1250	1.26E-4	1.42E-4	9.2	5.7	1.07
"	HCP4	--	--	1250	1.22E-5	1.44E-5	5.7	3.2	11.48
"	HCP5	--	--	1250	1.27E-3	1.58E-3	16.2	5.6	0.087
"	HCP6	--	--	1250	1.23E-5	1.38E-5	5.4	2.2	12.02
"	HCP7	--	--	1250	4.86E-4	6.12E-4	12.5	4.3	0.234
"	HCP8	--	--	1250	5.10E-5	5.86E-5	7.6	3.1	2.69
Pt+Rh10	HD80	11.80	6.85	1250	1.22E-3	1.53E-3	53.3	30.7	0.09
"	HD81	11.87	6.75	1250	1.24E-3	1.52E-3	52.6	30.9	0.09
"	HD82	11.79	6.78	1250	1.23E-5	1.37E-5	21.1	--	11.22
"	HD83	12.00	6.82	1250	4.89E-5	6.00E-5	30.2	22.2	2.57
"	HD84	11.77	6.79	1250	4.91E-4	5.88E-4	46.7	28.2	0.25
"	HD85	11.34	6.55	1250	5.09E-5	5.83E-5	30.2	24.9	2.60
"	HD78	11.80	6.89	1250	1.21E-4	1.58E-4	(39.0)	(33.9)	--
"	HD79	11.48	6.18	1250	1.35E-4	1.58E-4	38.4	25.1	0.95
Pt+Rh10	SD07	11.90	4.68	1250	1.78E-5	1.87E-5	22.9	21.6	8.71
"	SD08	12.08	4.64	1250	7.18E-4	8.60E-4	50.8	39.6	0.17
"	SD09	11.94	4.57	1250	7.29E-4	8.21E-4	44.5	29.2	0.174
"	SD10	11.59	4.18	1250	1.99E-5	2.19E-5	22.5	18.5	7.24
"	SD11	12.25	4.63	1250	7.20E-5	8.27E-5	30.3	23.2	1.86
"	SD12	12.42	4.65	1250	1.79E-4	2.11E-4	35.7	25.9	0.71

CERT - Druckversuche

Werkstoff	Nr.	A_0 (mm^2)	h(mm)	T(°C)	$\dot{\varepsilon}_0$ (s^{-1})	$\dot{\varepsilon}_s$ (s^{-1})	R_m (MPa)	$R_{p0.2}$ (MPa)	t_B (h)
Pt-2Z	SD01	11.45	4.44	1250	1.88E-3	1.95E-3	83.5	77.1	0.043
"	SD02	11.69	4.56	1250	1.83E-4	1.93E-4	64.7	59.4	0.248
"	SD03	11.66	4.49	1250	7.15E-5	1.98E-4	62.2	56.1	0.245
"	SD04	11.22	5.25	1250	1.59E-5	1.65E-5	47.7	43.5	1.58
"	SD05	10.95	4.39	1250	1.90E-3	1.98E-3	78.1	73.0	0.070
"	SD06	11.73	4.38	1250	1.90E-5	1.99E-5	52.1	46.7	1.38
PtRh10-1Z	KL01	4.912	3.176	1250	1.00E-4	1.07E-4	83.8	72.3	0.52
"	KL02	4.746	3.115	1250	1.00E-3	1.10E-3	105.6	95.7	0.073
"	KL04	4.903	3.143	1250	1.00E-4	1.08E-4	92.8	83.2	0.52
"	KL05	4.590	3.150	1250	1.00E-3	1.14E-3	106.5	87.6	0.069
"	KL06	4.730	3.198	1250	1.00E-5	1.02E-5	87.0	85.4	3.98
"	KL07	4.926	3.162	1250	1.00E-4	1.08E-4	93.3	79.2	0.52
"	KL08	4.949	3.210	1250	1.00E-3	1.12E-3	104.0	91.3	0.070
"	KL10	4.846	3.158	1250	1.00E-5	1.03E-5	77.9	67.8	3.89
"	KL14	4.531	3.269	800	1.02E-4	---	--	112.1	--
Pt-1Z	KL16	4.551	3.278	800	1.02E-4	---	--	116.4	--
"	KL17	4.489	3.427	800	9.73E-3	---	--	163.9	--
"	KL18	4.423	3.488	1000	9.56E-5	---	--	82.1	--
"	KL19	4.115	2.95	1000	1.13E-4	---	--	85.5	--

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. B. Reppich für die Übertragung und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit,

Herrn Dipl.-Ing. G. Schumann und den weiteren wissenschaftlichen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Reppich für anregende Diskussionen,

Herrn B. Kummer für die Hilfe bei der Konzeption und für die anschließende technische Realisierung der neu geschaffenen Versuchsapparaturen sowie denjenigen Mitarbeitern des Institutes und der Zentralwerkstatt, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen,

Frau Dipl.-Ing. C. Fleischmann für die Beschaffung der Mikrotomschnitte, die am IFAM in Bremen angefertigt wurden,

der Firma Degussa für die Bereitstellung des Versuchsmaterials,

dem Arbeitskreis Industrielle Forschung (AIF) für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Lebenslauf

Name:	Harald Michael Schmidt
Geburt:	21. November 1955
Geburtsort:	Erlangen
Staatsang.:	deutsch
Eltern:	Albin und Marianne Schmidt
Familienstand:	verheiratet seit dem 9. Sept. 1983
Ehefrau:	Monika Schmidt, geb. Lüneburg

Schulausbildung

1962 - 1966	Volksschule Erlangen
1966 - 1975	Ohm-Gymnasium Erlangen
1975 - 1976	Wehrdienst

Studium

1976 - 1981	Studium der Werkstoffwissenschaften in Erlangen
Frühjahr 81	Diplomprüfung
1981 - 1982	Anfertigung der Diplomarbeit
1982 - 1986	wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. B. Reppich am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Prof. Dr. H. Mughrabi, in Erlangen Thema der Dissertation: Dispersionshärtung in Platin und Platinlegierungen

Berufsweg

seit 1.4.86	Mitarbeiter der Siemens AG in München - Perlach

COPY PRINT
Klaus Feller
Marquardsenstr. 21
8520 Erlangen
Tel.: 0 91 31 / 24 220